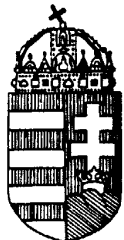


(19) Országkód

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám

201726 B

(22) Bejelentés napja: 1986. 08. 18. (21) (3604/86)

Bejelentés elsőbbsége: (33) GB
(32) 1985. 08. 22.
(31) 8521082

(41) (42) Közzététel napja: 1987. 05. 28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990. 12. 28.

(51)

NSZO₅
C07C 69/734
C07C 229/30
C07D 213/24
A01N 37/10
A01N 43/40

(72) Feltaláló(k):
CLOUGH John Martin
GODFREY Christopher Richard Ayles
Bracknell, Berkshire, GB

(73) Szabadalmaz:
Imperial Chemical Industries PLC.,
London, GB

(54) ELJÁRÁS PROPÉNKARBONSAV-ÉSZTEREK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS HATÓANYAGKÉNT PROPÉNKARBONSAV-ÉSZTEREKET TARTALMAZÓ, FUNGICID ÉS NÖVÉNYI NÖVEKEDÉST SZABÁLYOZÓ KOMPOZÍCIÓJA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás (I) általános képletű propénkarbonsav-észterek előállítására – a képletben X hidrogénatomot, halogénatomot, 1–16 szénatomos alkilcsoportot, fenoxycsoportot, fenil-(1–4 szénatomos alkoxi)- csoportot, piridil-csoportot, trifluor-metil-piridil-oxi-csoportot vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal vagy oxigénatomon keresztül kapcsolódó (A) általános képletű csoporttal adott esetben egyszeresen szubsztituált fenilcsoportot jelent,

Y hidrogénatomot jelent, vagy

X és Y a benzolgyűrűvel együtt naftilcsoportot képez,

Z oxigénatomot, kénatomot vagy R_b-C-R_a vagy -N-R_a általános képletű csoportot jelent, amelyekben

R_a jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R_b jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, vagy

R_a és R_b a benzolgyűrű 2-es helyzetéhez kapcsolódó Y szubsztituenssel együtt -CH-CH₂-CH₂- képletű csoportot is jelenthet, vagy

R_a hidrogénatomot, R_b pedig a benzolgyűrű 2-es helyzetéhez kapcsolódó Y szubsztituenssel együtt -CH₂-CH₂-CH₂- képletű csoportot is jelenthet, és

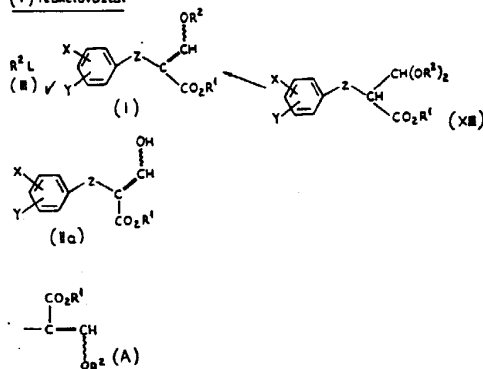
R¹ és R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoportot –, oly módon, hogy

a) a (IIa) általános képletű vegyületeket savmegkötő szer jelenlétében (III) általános képletű vegyületekkel reagáltatják, vagy

b) a (XIII) általános képletű vegyületekből lúgos közegben R²OH általános képletű vegyületet hasítanak le.

A leírás terjedelme: 20 oldal, 3 ábra

(1) reakcióvázlat



HU 201726 B

Az (I) általános képletű vegyületek egy része fungicid és növényi növekedést szabályozó kompozíciók hatóanyagaként alkalmazható.

A találmány tárgya eljárás propénkarbonsav-észterek előállítására. A találmány továbbá hatóanyagként propénkarbonsav-észtereket tartalmazó, fungicid és növényi növekedést szabályozó kompozíciókra vonatkozik.

A találmány szerint előállítható vegyületek az (I) általános képletnek felelnek meg – a képletben

X hidrogénatomot, halogénatomot, 1–16 szénatomos alkilcsoportot, fenoxycsoportot, fenil-(1–4 szénatomos alkoxi)-csoportot, piridil-csoportot, trifluor-metil-piridil-oxi-csoportot vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal vagy oxigénatomon keresztül kapcsolódó (A) általános képletű csoporttal adott esetben egyszeresen szubsztituált fenilcsoportot jelent,

Y hidrogénatomot jelent, vagy

X és Y a benzolgyűrűvel együtt naftilcsoportot képez,

Z oxigénatomot, kénatomot vagy R_b-C-R_a vagy -N- R_a általános képletű csoportot jelent, amelyekben

R_a jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R_b jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, vagy

R_a és R_b a benzolgyűrű 2-es helyzetéhez kapcsolódó Y szubsztituenssel együtt =CH-CH₂-CH₂- képletű csoportot is jelenthet, vagy

R_a hidrogénatomot, R_b pedig a benzolgyűrű 2-es helyzetéhez kapcsolódó Y szubsztituenssel együtt -CH₂-CH₂-CH₂- képletű csoportot is jelenthet, és

R¹ és R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport.

Az (I) általános képletű vegyületek legalább egy szén-szén kettős kötést tartalmaznak, ennek megfelelően esetenként geometriai izomerek elegyei formájában képződhetnek. Az izomerelegyekből ismert módszerekkel különíthetjük el az egyedi izomereket. Oltalmi igényünk az (I) általános képletű vegyületek tiszta geometriai izomerjeinek és izomer-elegyeinek előállítására, valamint az ezeket tartalmazó kompozíciókra egyaránt kiterjed.

Az (I) általános képletű vegyületek az akrilátcsoport kettős kötéséhez kapcsolódó szubsztituensek egymáshoz viszonyított helyzetétől függően E- és Z-izomerek lehetnek. Egyes esetekben a képződött vegyületek túlnyomórészt csak az egyik izomert (azaz túlnyomórészt Z-, illetve túlnyomórészt E-izomert) tartalmazzák.

A leírásban és az igénypontosorozatban az (A)

általános képletű csoport az akrilátcsoport kettős kötéséhez kapcsolódó szubsztituensek mindkét lehetséges relatív helyzetének megfelelő izomer elegyét – tehát a (B) és (C) általános képletű csoportot tartalmazó izomerek elegyét – jelenti.

Előnyösek azok a vegyületek, amelyeknek (I) általános képletében X a Z csoport kapcsolódási helyéhez viszonyítva a 3-as helyzetben (tehát a Z csoport kapcsolódási helyéhez viszonyítva meta-helyzetben) elhelyezkedő piridilcsoportot vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal vagy oxigénatomon keresztül kapcsolódó (A) általános képletű csoporttal adott esetben szubsztituált fenilcsoportot jelent. Az (I) általános képletű vegyületekben R¹ és R² előnyösen egyaránt metilcsoportot jelent.

Az alkilcsoportok egyenes vagy elágazó láncú, előnyösen 1–4 szénatomos csoportok lehetnek, amelyek közül példaként a metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, szek-butil-, izobutil- és terc-butil-csoportot említjük meg.

Az (I) általános képletű vegyületek előnyös csoportját alkotják azok a származékok, amelyekben X jelentése a fenti, Y hidrogénatomot képvisel, Z -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -O-, -S-, -N(CH₃)- vagy -N(C₂H₅)- csoportot jelent, és R¹ és R² egyaránt metilcsoportot képvisel.

Az utóbb felsorolt vegyületek közül különösen előnyösek azok a származékok, amelyek (I) általános képletében az X szubsztituens a 3-as helyzetben (azaz a Z csoporthoz viszonyítva meta- helyzetben) kapcsolódik a benzolgyűrűhöz, és X a benzolgyűrűhöz bármelyik gyűrűtag-atomon keresztül kapcsolódó piridilcsoportot vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal vagy oxigénatomon keresztül kapcsolódó (A) általános képletű csoporttal adott esetben szubsztituált fenilcsoportot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselőit az I. táblázatban soroljuk fel. Az I. táblázatban a Ph jelölés fenilcsoportot jelent.

Az I. táblázatban felsorolt (I) általános képletű vegyületekben R¹ és R² egyaránt metilcsoportot jelent.

Az I. táblázatban az „NMR (olefin)” megjelölés a β-metoxi-akrilát-csoport olefincsoportjában lévő proton szingulettjéhez tartozó kémiai eltolódás-értéket jelenti ppm egységekben (az NMR-spektrumot deuterokloroformban vettük fel). Az „Izomer” megjelölés a β-metoxi-akrilát-csoport konfigurációját jelenti. A csilaggal megjelölt vegyületekben az X és Y szubsztituens együtt a benzolgyűrűhöz kondenzált gyűrűt alkot.

I. táblázat

A vegyület sorszáma	X	Y	Z	Op. °C	NMR (olefin)	Izomer
1.	H	H	CH ₂	olaj	7,40	E
2.	H	H	CH(CH ₃)	olaj	7,31	E
3.	H	H	C(CH ₃) ₂	olaj	7,21	E
4.	2-Ph	H	CH ₂	olaj	aromások alatt	E
5.	3-Ph	H	CH ₂	olaj	aromások alatt	E
6.	4-Ph	H	CH ₂	olaj	aromások alatt	E
7.	H	H	C(CH ₃) ₂	olaj	6,34	Z
8.	H	H	N(CH ₃)	olaj	7,38	Z
9.	2-Ph	H	N(CH ₃)			Z

A vegyület sorszáma	X	Y	Z	Op. °C	NMR (olefin)	Izomer
10.	3-Ph	H	N(CH ₃)	olaj	7,38	Z
11.	4-Ph	H	N(CH ₃)			Z
12.	H	H	O	52–53	7,31	Z
13.	2-Ph	H	O	119–120	7,30	Z
14.	3-Ph	H	O	111–113	7,32	Z
15.	4-Ph	H	O	71–72,5	7,34	Z
16.	1-naftil-*		O	87–88	7,40	Z
17.	2-naftil-*		O	116–117	7,40	Z
18.	3-terc-butyl-	H	O	55,5–56	7,32	Z
19.	4-terc-butyl-	H	O	70–72	7,32	Z
20.	3-PhO	H	O	61,5–62,5	7,29	Z
21.	4-PhO	H	O	140–141	7,32	Z
22.	2-PhCH ₂ O	H	O	135–136	7,29	Z
23.	4-helyzetű	H	O	olaj	7,35	Z
(D) képletű csoport						
24.	H	H	S	61–62,5	7,98	Z
25.	2-Ph	H	S			Z
26.	3-Ph	H	S	olaj	8,02	Z
27.	4-Ph	H	S			Z
28.	3-n-C ₁₅ H ₃₁	H	O	48,5–49,5	7,31	Z
29.	3-(2-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	CH ₂			E
30.	3-(2-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	O			Z
31.	3-(2-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	S			Z
32.	3-(2-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	N(CH ₃)			Z
33.	3-(3-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	CH ₂			E
34.	3-(3-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	O	olaj	7,34	Z
35.	3-(3-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	S			Z
36.	3-(3-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	N(CH ₃)			Z
37.	3-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	CH ₂			E
38.	3-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	O			Z
39.	3-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	S			Z
40.	3-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄)	H	N(CH ₃)			Z
41.	3-(pirid-2-il)-	H	CH ₂			E
42.	3-(pirid-2-il)-	H	O	olaj	7,34	Z
43.	3-(pirid-2-il)-	H	S			Z
44.	3-(pirid-2-il)-	H	N(CH ₃)			Z
45.	3-(pirid-3-il)-	H	CH ₂			E
46.	3-(pirid-3-il)-	H	O			Z
47.	3-(pirid-3-il)-	H	S			Z
48.	3-(pirid-3-il)-	H	N(CH ₃)			Z
49.	3-(pirid-4-il)-	H	CH ₂			E
50.	3-(pirid-4-il)-	H	O			Z
51.	3-(pirid-4-il)-	H	S			Z
52.	3-(pirid-4-il)-	H	N(CH ₃)			E
53.	(IA) képletű vegyület			olaj	7,44	E
54.	(IB) képletű vegyület			124–125,5	7,59	E
55.	3-Ph	H	N(CH ₂ CH ₃)			Z
56.	3-Cl	H	N(CH ₃)	olaj	7,43	Z
57.	(IC) képletű vegyület			126–130	7,32	Z

Az I. táblázatban felsorolt vegyületek egyes képviselőinek NMR-spektrum-adatait a II. táblázatban közöljük. A kémiai eltolódás-értékeket delta egysé-

55 gekben, tetrametil-szilán belső standardra vonatkoztatott ppm értékekben adjuk meg. A spektrumokat deutero-kloroformban vettük fel.

II. táblázat

A táblázat száma	A vegyület sorszáma	NMR-spektrum vonalai
I.	1.	3,58 (3H, s), 3,65 (3H, s), 3,85 (2H, s), 7,40 (1H, s)

A táblázat száma	A vegyület sorszáma	NMR-spektrum vonalai
I.	2.	1,54 (3H, d, J=9 Hz), 3,62 (3H, s), 3,82 (3H, s), 4,21 (1H, q, J=9Hz), 7,31 (1H, s)
I.	3.	1,62 (6H, s), 3,49 (3H, s), 3,74 (3H, s), 7,21 (1H, s)
I.	4.	3,54 (2H, s) 3,59 (3H, s), 3,76 (3H, s), 7,16–7,46 (10H, m)
I.	5.	3,61 (2H, s) 3,64 (3H, s), 3,80 (3H, s)
I.	6.	3,62 (2H, s), 3,71 (3H, s), 3,90 (3H, s), 7,25–7,60 (10H, m)
I.	7.	1,54 (6H, s), 3,54 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,34 (1H, s)
I.	8.	3,05 (3H, s), 3,65 (3H, s), 3,84 (3H, s), 6,6–6,75 (3H, m), 7,1–7,25 (2H, m), 7,38 (1H, s)
I.	10.	3,10 (3H, s) 3,64 (3H, s), 3,80 (3H, s), 7,38 (1H, s)
I.	23.	3,78 (3H, s) 3,92 (3H, s), 6,9–7,1 (5H, m), 7,35 (1H, s), 7,90 (1H, dd, J=9 és 3Hz), 8,50 (1H, széles s)
I.	26.	2,42 (3H, s), 3,78 (3H, s), 4,00 (3H, s), 8,02 (1H, s)
I.	62.	3,72 (3H, s) 3,85 (3H, s), 3,87 (3H, s), 6,8–7,0 (2H, m), 7,0–7,5 (6H, m), 7,34 (1H, s)
I.	42.	3,72 (3H, s), 3,87 (3H, s), 6,9–7,1 (1H, m), 7,1–7,9 (6H, m), 7,34 (1H, s), 8,68 (1H, szextett)
I.	56.	3,04 (3H, s), 3,69 (3H, s), 3,88 (3H, s) 6,4–6,8 (3H, m), 7,12 (1H, t), 7,43 (1H, s)
I.	57.	3,72 (6H, s), 3,87 (6H, s), 6,8–7,0 (2H, m), 7,1–7,5 (6H, m), 7,32 (2H, s)
I.	53.	1,65–1,84 (1H, m), 1,85–2,01 (3H, m), 2,72–2,98 (2H, m), 3,58 (3H, s), 3,76 (3H, s), 4,14–4,22 (1H, m), 7,44 (1H, s)

Az (I) általános képletű vegyületek előállítását az (1) reakcióvázlaton szemléltetjük. A reakcióvázlaton feltüntetett képletekben X, Y, Z, R¹ és R² jelentése a fenti, R³ alkilcsoportot, előnyösen metilcsoportot jelent, és L kilépő csoportot, például halogénatomot képvisel.

Az (I) általános képletű vegyületeket az egyik eljárás szerint úgy állíthatjuk elő, hogy a (IIa) általános képletű vegyületeket savmegkötőszer (például kálium-karbonát) jelenlétében, megfelelő oldószerben (így N,N-dimetil-formamidban), rendszerint 0–80 °C-on (III) általános képletű alkilezőszerekkel reagáltatjuk (a/ eljárás). A termékek geometriai izomerek formájában képződhetnek, amelyekből kromatográfiával, frakcionált kristályosítással vagy desztillációval különíthetjük el az egyedi izomereket.

A (IIa) általános képletű vegyületeket – amelyek a (IIb) általános képletű vegyületekkel egyensúlyi elegy formájában lehetnek jelen – úgy állíthatjuk elő, hogy a (IV) általános képletű vegyületeket megfelelő oldószerben, például N,N-dimetil-formamidban bázissal (például nátrium-hidriddel) és hangyasav-észterrel (például metil-formiáttal) kezeljük. A reakciót rendszerint 0–80 °C-on végezzük.

Az (I) általános képletű vegyületeket a (XIII) általános képletű acetálokból is előállíthatjuk az R²OH általános képletű alkohol eliminációjával (b/ eljárás). A reakciót sav vagy bázis jelenlétében egyaránt végezhajthatjuk. A reakcióhoz például a következő reagenseket vagy reagenselegyeket használhatjuk fel: lítium-di-izopropil-amid; kálium-hidrogén-szulfát (lásd például T. Yamada, H. Hagiwara és H. Uda: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 838 (1980) és az ott idézett közlemények); trietil-amin rendszerint Lewis-sav, például titán-tetraklorid jelenlétében [lásd például K. Nsunda és L. Heresi: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1000 (1985)]. A reakciót rendszerint oldószeres közegben végezzük.

A (XIII) általános képletű acetálokat úgy állíthatjuk elő, hogy a (XII) általános képletű alkil-szilil-ketén-acetálokat megfelelő hőmérsékleten, oldószer jelenlétében, Lewis-sav (például titán-tetraklorid) jelenlétében (R²O)₃CH általános képletű ortohangyasav-tri-alkil-észterekkel reagáltatjuk [lásd például K. Sago, M. Osaki és T. Mukaiyama: Chemistry Letters 769 (1976)].

A (XII) általános képletű alkil-szilil-ketén-acetálok előállítása során a (IV) általános képletű észtereket oldószeres közegben bázissal és (R³)₃SiCl vagy (R³)₃SiBr általános képletű trialkil-szilil-halogeniddel, vagy bázissal és (R³)₃Si-OSO₂-CF₃ általános képletű vegyülettel reagáltatjuk [lásd például C. Ainsworth, F. Chen és Y. Kuo: J. Organometallic Chemistry 46, 59 (1972)].

Egyes esetekben a (XII) és (XIII) általános képletű közbelső termékek elkülönítésére nincs szükség, azaz a körülmények megfelelő megválasztásával a (IV) általános képletű vegyületek azonos reaktorban, a reagensek megfelelő ütemű beadagolásával közvetlenül átalakíthatók a kívánt (I) általános képletű termékekké.

A Z helyén oxigénatomot, kénatomot vagy adott esetben szubsztituált aminocsoportot tartalmazó (IV) általános képletű vegyületek előállítása során az (V) általános képletű vegyületeket savmegkötőszer (például kálium-karbonát) és oldószer (például acetón vagy N,N-dimetil-formamid) jelenlétében (VI) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk.

A Z helyén adott esetben szubsztituált iminocsoportot tartalmazó (IV) általános képletű vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy az (V) általános képletű vegyületeket glioxil-észterekkel reagáltatjuk, majd a kapott terméket ismert módon redukáljuk.

A Z helyén kénatomot tartalmazó (IV) általános képletű vegyületeket (X) általános képletű diazónium-vegyületek és (XI) általános képletű tiolát-sók

reakciójával is előállíthatjuk. A (X) általános képletű diazónium-vegyületeket ismert módon állíthatjuk elő.

A Z helyén oxigénatomot, kénatomot vagy adott esetben szubsztituált iminocsoportot tartalmazó (V) általános képletű kiindulási anyagokat ismert szerves kémiai módszerekkel alakíthatjuk ki.

A Z helyén adott esetben szubsztituált metilén-csoportot tartalmazó (IV) általános képletű vegyületeket ismert módszerekkel, például a megfelelő fahésv-észterek redukciójával állíthatjuk elő. Más megoldás szerint a (VII) általános képletű vegyületeket oldószer, például nedves dimetil-szulfoxid jelenlétében, megfelelő hőmérsékleten (például 110–189 °C-on) sóval, így lítium-kloriddal kezeljük [lásd például A. P. Krapcho, J. F. Weimaster, J. M. Eldridge, E. G. E. Jahngen, A. J. Lovey és W. P. Stephens: J. Org. Chem. 43, 138 (1978)].

A Z helyén adott esetben szubsztituált metilén-csoportot tartalmazó (VII) általános képletű vegyületek előállításánál a Z helyén adott esetben szubsztituált metilén-csoportot tartalmazó (VIII) általános képletű vegyületeket (IX) általános képletű diészterekkel reagáltatjuk (lásd például H. O. House: „Modern Synthetic Methods” 2. kiadás, 510. oldal).

A Z helyén adott esetben szubsztituált metilén-csoportot tartalmazó (VIII) általános képletű vegyületeket ismert szerves kémiai módszerekkel állíthatjuk elő.

Az (I) általános képletű vegyületek közül fungicid és növényi növekedést szabályozó hatással rendelkeznek azok a származékok, amelyekben

X hidrogénatomot, 1–6 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot, fenoxycsoportot, vagy trifluor-metil-piridil-oxi-csoportot jelent,

Y hidrogénatomot jelent, vagy

X és Y a benzolgyűrűvel együtt naftilcsoportot képez,

Z oxigénatomot, kénatomot vagy R_b-C-R_a vagy $-N-R_a$ általános képletű csoportot jelent, amelyekben

R_a jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R_b jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, vagy

R_a és R_b a benzolgyűrű 2-es helyzetéhez kapcsolódó Y szubsztituenssel együtt $-CH-CH_2-CH_2-$ képletű csoportot is alkot, és

R^1 és R^2 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent.

A fungicid hatású vegyületek különösen előnyösen alkalmazhatók a következő gombafertőzések kezelésére: rizs *Pyricularia oryzae*-fertőzései; búza *Puccinia recondita*-, *Puccinia striiformis*- és egyéb rozsdagomba-fertőzései; árpa *Puccinia hordei*-, *Puccinia striiformis*- és egyéb rozsdagomba-fertőzései; egyéb gazdanövények, például kávé, alma, zöldségfélék és dísznővények rozsdagomba-fertőzései; árpa és búza *Erysiphe graminis*-(lisztharmat) fertőzései; egyéb gazdanövények lisztharmat-fertőzései, például tökfélék (így uborka) *Sphaerotheca fuliginea*-fertőzései, alma *Podosphaera leucotricha*-fertőzései és szőlő *Uncinula necator*-fertőzései; gabonafélék *Helminthosporium*-, *Rhynchosporium*- és *Pseudocercospora* *herpotrichoides*-fertőzései; földimogyoró *Cercospora arachidicola*- és *Cercosporidium personata*-fertőzései, egyéb gazdanövények, például cukorrépa, banán, szőlő és rizs *Cercospora*-fertőzései; paradicsom, eper, zöldség-

félék, szőlő és egyéb gazdanövények *Botrytis cinerea*-(szürke penész)-fertőzései; alma *Venturia inaequalis*-fertőzései (varasodás); szőlő *Plasmopara viticola* (lisztharmat) fertőzései; egyéb lisztharmat-fertőzések, például saláta *Bremia lactucae*-fertőzései, szőlő, dohány, hagyma és egyéb gazdanövények *Peronospora*-fertőzései, komló és tökfélék *Pseudoperonospora*-fertőzései; burgonya és paradicsom *Phytophthora infestans*-fertőzései, és egyéb gazdanövények, így zöldségfélék, eper, avokádó, bors, díznövények, dohány és kakaó *Phytophthora*-fertőzései.

Különösen erős fungicid hatással rendelkeznek az I. táblázatban felsorolt 5., 10., 14. és 26. sz. vegyületek.

A találmány szerint előállított vegyületek az iparban is felhasználhatók fungicid készítmények hatóanyagaként, például faárk, bőrárk, irhák és elsősorban festékek gombásodásának megakadályozására.

Az (I) általános képletű vegyületek candidiasis és humán dermatophyta-fertőzések kezelésére is alkalmazhatók.

A felsorolt célokra az (I) általános képletű vegyületeket fungicid kompozíciókként használjuk fel, amelyek a hatóanyagon kívül hordozó- vagy hígítóanyagot és/vagy segédanyagokat tartalmaznak.

Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői in vitro körülmények között is igen sokféle gombakártevővel szemben fejtenek ki fungicid hatást. Ezek a vegyületek gyümölcsök betakarítás utáni károsodásának (például narancs *Penicillium digitatum*-, *Penicillium italicum*- és *Trichoderma viride*-fertőzéseinek és banán *Gloeosporium musarum*-fertőzéseinek) megelőzésére és kezelésére is felhasználhatók.

A fungicid kezelés során az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó kompozíciókat növényekre, magvakra vagy a növények vagy magvak környezetébe visszük fel.

Az (I) általános képletű vegyületek növényi növekedést szabályozó hatással is rendelkeznek.

A vegyületek növekedésszabályozó hatása például abban nyilvánulhat meg, hogy visszaszorítják egyes fás szárú és lágyszárú egy- és kétszikű növények vegetatív növekedését, illetve törpenövészt idézhetnek elő. A vegyületek ilyen irányú hatását előnyösen felhasználhatjuk például a földimogyoró, gabonafélék (így búza és árpa), olajrepe, zöldbab, napraforgó, burgonya és szőlő termesztésében; ekkor ugyanis a szárhossz csökkenése révén (amihez esetenként egyéb kedvező hatások is járulhatnak, például a szár megvastagodása, megerősödése, megrövidülése, a csomóközök megrövidülése, fokozott gyökérfejlődés, egyenesebb szár- és levélrendeződés stb.) csökken a megdőlés veszélye, és nagyobb mennyiségű műtrágya vihető fel a kezelendő területre. A csökkent mértékű növekedést vagy törpenövészt előidéző vegyületeket a cukornád szárnövekedésének módosítására is felhasználhatjuk; ezáltal nő a cukornád betakarításkori cukortartalma. Cukornádültvényeken a vegyületeket a virágzás és az érés szabályozására is felhasználhatjuk. A földimogyoró növekedésének visszaszorítása megkönnyíti a termés betakarítását. Egyes vegyületek úgy gátolják a fűfélék növekedését, hogy eközben a kezelt növényekre semmilyen fitotoxikus hatást nem fejtenek ki, és nem rontják a kezelt terület küllemét (elsősorban színét).

Az (I) általános képletű vegyületek más típusú növekedésszabályozó hatásokkal is rendelkeznek, így például megváltoztatják a levelek által bezárt szöveget és módosítják a levél morfológiáját (mindkét hatás azt eredményezheti, hogy a növényhez több fény jut, és a növény jobban hasznosíthatja a fényt), továbbá elősegítik az egyszikű növények bokrosodását. A fénybehatolás fokozódása az összes alapvető haszonnövény, például búza, árpa, rizs, kukorica, szójabab, cukorrépa, burgonya, ültetvényi növények és dísznövények szempontjából rendkívül kedvező. Az egyszikű növények (például rizs) bokrosodásának serkentése azt eredményezi, hogy nő a területegységre jutó virágzó hajtások száma, következésképpen nő a területegységre jutó hozam. Az (I) általános képletű vegyületek felhasználásával módosítható az egyszikű és kétszikű növények vegetatív és reprodukív részének aránya, ennek hatására – elsősorban gabonafélék, például búza, árpa, rizs és kukorica esetén – növelhető a területegységre jutó virágzó hajtások száma, és a kalászhosszban lévő magvak méreteloszlása kedvezően (a termés hozam növekedésének irányában) befolyásolható. A pázsitkertészetben a bokrosodás fokozódása sűrűbb, tömöttebb pázsit kialakulásához vezet, így a pázsit jobban ellenáll az igénybevételeknek. Legelők kezelése esetén az (I) általános képletű vegyületek hatására nő a fűhozam, és javul a takarmány minősége (például emészthetősége és élvezhetősége).

A találmány szerinti készítményekkel végzett kezelés hatására mélyülhet a levelek zöld színe. A készítmények kétszikű növényeken (például szójababon vagy gyapoton) serkentik az oldalhajtás-képződést.

A találmány szerinti kompozíciókkal végzett kezelés hatására a növények – elsősorban gabonafélék – termés hozama a betakarítási index (betakarított termés a teljes szárazanyag-mennyiséghez viszonyítva) növelésével is fokozható a szárazanyag-megoszlás módosítása révén.

Megjegyezzük, hogy az (I) általános képletű vegyületek nem minden képviselője rendelkezik az összes fent felsorolt növényi növekedést szabályozó hatással. Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői igen sokféle növényen szemben széles spektrumú növényi növekedést szabályozó hatást fejtenek ki, míg más vegyületek rendkívül szelektív hatásúak. A mezőgazdaságban mindkét csoportba tartozó vegyületeket igen előnyösen hasznosíthatjuk.

A növekedésszabályozáshoz szükséges hatóanyag-mennyiség több tényezőtől, köztük a kezelendő növény fajtájától és a hatóanyag jellegétől függően változik; a hatóanyagokat azonban rendszerint 0,1–15 kg/hektár, célszerűen 0,1–5 kg/hektár mennyiségben visszük fel a kezelendő területre. Amennyiben a hatóanyagokból biológiailag lebontható polimerek felhasználásával nyújtott hatóanyag-felszabadulású granulátumokat készítünk, 1–10 g/hektár hatóanyag-mennyiséggel is megfelelő eredményeket érhetünk el. Elektrodinamikus permetezéssel tovább csökkenthetjük a kezeléshez szükséges hatóanyag-mennyiséget. Egyes növényeken a hatóanyagok a fent közölt mennyiségben nem kívánt fitotoxikus hatásokat idéznek elő; ezért előnyösen úgy járunk el, hogy minden egyes vegyület esetén rutin előkísérletekkel meghatározzuk az adott cél eléréséhez legalkalmasabb felviteli arányt.

A találmány szerint előállított vegyületeket a mezőgazdaságban kompozíciók formájában használjuk fel. Ezek a növényi növekedést szabályozó kompozíciók (I) általános képletű hatóanyagot, továbbá hígító-, hordozó- és/vagy segédanyag(oka)t tartalmaznak.

Növényi növekedést szabályozó hatás elérése céljából az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó készítményeket a növényekre, magvakra vagy a növények vagy magvak környezetébe juttathatjuk.

A találmány szerinti kompozíciókat különféle módszerekkel vihetjük fel a kezelendő területre. A kompozíciókat például közvetlenül a növények leveleire juttathatjuk, bokrok vagy fák fás szárára vihetjük fel, a kompozíciókkal magvakat kezelhetünk, a kompozíciókat a magvak vetésterületére vagy növények, bokrok és fák növekedésének helyére juttathatjuk. A kompozíciókat permetezéssel, porlasztással, krémszerű vagy pépes készítmény formájában, gőz alakban vagy nyújtott hatóanyag-felszabadulású granulátumokként juttathatjuk a kezelendő területre. A kompozíciókkal a növény bármely részét (például levélzetét, szárát, ágait vagy gyökereit), a gyökereket körülvevő talajt vagy a vetőmagvakat egyaránt kezelhetjük. A kompozíciókat a talajba, az elárasztáshoz felhasznált vízbe vagy a vízkultúrák természetközégekbe egyaránt beadagolhatjuk. A kompozíciókat egyes esetekben növényekbe vagy fákba injektálhatjuk, vagy elektrodinamikus permetezéssel a növények vegetatív részére permetezhetjük.

A „növény” megjelölésen a leírásban és az igénypontosorozatban a palántákat, bokrokat és fákat is értjük.

A kompozíciók például beporzásra alkalmas por-készítmények vagy granulátumok lehetnek, amelyek a hatóanyagon kívül szilárd hordozó- vagy hígítóanyagot, például töltőanyagot, így kaolint, bentonitot, szilikagélt, dolomitot, kalcium-karbonátot, talkumot, porított magnézium-oxidot, fullerföldet, gipszet, Hewitt-földet, diatómaföldet és/vagy porcelánföldet is tartalmaznak. A granulátumok talajra közvetlenül felvihető készítmények lehetnek. A granulátumokat úgy állíthatjuk elő, hogy a hordozóanyagból pasztillákat készítünk és a pasztillákat hatóanyaggal itatjuk át, vagy a hordozóanyag és a hatóanyag keverékét szemcsézzük. A magcsávázásra alkalmas készítmények a készítmény tapadását fokozó anyagot (például ásványolajat) is tartalmazhatnak. Magcsávázásra a hatóanyagot szerves oldószerekkel (például N-metil-pirrolidinnal vagy dimetil-formamiddal) készített oldatait is felhasználhatjuk.

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

A kompozíciók vizes diszperziók vagy emulziók is lehetnek. Ezeket a készítményeket úgy állíthatjuk elő, hogy a hatóanyag(oka)t adott esetben egy vagy több nedvesítőszert, diszpergálószert vagy emulgeálószer is tartalmazó szerves oldószerben oldjuk, majd az oldatot adott esetben egy vagy több nedvesítő-, diszpergáló- vagy emulgeálószer tartalmazó vízhez adjuk. Szerves oldószerként például etilén-dikloridot,

izopropil-alkoholt, propilén-glikolt, diaceton-alkoholt, toluolt, kerozint, metil-naftalint, xilokat, triklór-etilént, furfuril-alkoholt, tetrahidrofurfuril-alkoholt és glikol-étereket (így 2-etoxi-etanolt és 2-butoxi-etanolt) használhatunk fel.

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

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

A hatóanyagokból mikrokapszulás készítmények is előállíthatók. A hatóanyagokat továbbá biológiailag lebontható polimerekbe dolgozhatjuk be; ekkor készítményként hatóanyag-felszabadulási készítményekhez jutunk.

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

A találmány szerinti készítményeket műtrágyákkal, például nitrogén-, kálium- vagy foszfortartalmú műtrágyákkal elegyítve is felhasználhatjuk. Különösen előnyösek a kizárólag (I) általános képletű vegyületekből és műtrágyából álló granulátum készítmények, például a hatóanyaggal bevont műtrágya-granulátumok. Ezek a granulátumok rendszerint legfőbb 25 tömeg % hatóanyagot tartalmaznak.

A kompozíciók továbbá elárasztásra vagy permetezésre alkalmas folyékony készítmények lehetnek. Ezek a folyékony készítmények rendszerint vizes diszperziók vagy emulziók, amelyek a hatóanyagon kívül egy vagy több felületaktív anyagot, például nedvesítőszert, diszpergálószert, emulgeálószert vagy szuszpendálószert is tartalmazhatnak. Ide tartoznak az elektrodinamikus permetezéssel felvihető permetlevék is.

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

Az anionos felületaktív anyagok például szappanok, alifás kénsav-monoészter-sók (így nátrium-lauril-szulfát), szulfonált aromás vegyületek sói (így nátrium-dodecil-benzolszulfonát, nátrium-, kalcium- vagy ammónium-ligninszulfonát, butil-naftalinszulfonát, nátrium-di- és triizopropil-naftalinszulfonát elegye) és hasonló vegyületek lehetnek.

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

A vizes diszperziók vagy emulziók formájában felhasználandó készítményeket rendszerint nagy hatóanyag-tartalmú koncentrátumokként hozzuk forgalomba, amelyeket közvetlenül a felhasználás előtt hígítunk vízzel a kívánt végső koncentrációra. A koncentrátumokkal szemben leggyakrabban támasztott követelmény az, hogy hosszú időn át tárolhatók legyenek, és tárolás után vízzel hígítva megfelelően hosszú ideig homogén, hagyományos vagy elektrodinamikus permetezőberendezéssel könnyen felvihető permetleveket képezzenek. A koncentrátumok rendszerint legfőbb 95 tömeg %, célszerűen 10–85 tömeg % (például 25–60 tömeg %) hatóanyagot tartalmaznak. A koncentrátumokhoz szerves savakat, például alkaril- vagy aril-szulfonsavakat, így xilol-szulfonsavat vagy dodecil-benzolszulfonsavat is adhatunk, a szerves savak ugyanis fokozzák a hatóanyag oldhatóságát a koncentrátumok előállításához gyakran felhasznált poláros oldószerekben. A koncentrátumok előnyösen viszonylag nagy mennyiségű felületaktív anyagot tartalmaznak annak érdekében, hogy vizes hígítás után megfelelően stabil emulziót képezzenek. A vízzel hígított, használatra kész vizes elegyek hatóanyag/tartalma a felhasználás céljától függően viszonylag széles határok között változhat; rendszerint azonban 0,0005–10 tömeg %, például 0,01–10 tömeg % hatóanyagot tartalmazó készítményeket használunk fel.

A találmány szerinti kompozíciók adott esetben egy vagy több további biológiailag aktív anyaggal, például az (I) általános képletű vegyületekhez hasonló vagy azt kiegészítő hatású egyéb fungicid vagy növényi növekedést szabályozó anyaggal vagy növényi növekedést szabályozó, herbicid vagy inszekticid hatóanyaggal is összekeverhetők.

Fungicid hatóanyagokként például gabonafélék (így búza) kalászáin élősködő gombakártevőkkel, így Septoria, Gibberella és Helminthosporium-fajtákkal, magvakon élősködő és talajban élő gombakártevőkkel, szőlő-lisztharmattal, alma-lisztharmattal és alma-varasodással szemben hatásos vegyületeket használhatunk. A fungicid hatóanyagok közül példaként a következőket soroljuk fel: karbendazim, benomil, tiofanát-metil, tiabendazol, fuberidazol, etridazol, diklofluaniid, cimoxanil, oxadixil, ofurace, metalaxil, furalaxil, benalaxil, fozetil-alumínium, fenarimol, iprodion, procimidon, vinklozolin, penkonazol, miklobutanil, RO151297, S3308, pirazofosz, etirimol, ditalimfosz, tridemorf, triforin, nuarimol, triazbutil, guazatin, propikonazol, prokloraz, flutriafol, klórtriazol, (azaz 1-(1,2,4-triazol-1-il)-2-(2,4-diklór-fenil)-hexan-2-ol), DPX H6573 (azaz 1-(bisz-4-fluor-fenil-metil-szilil)-metil-1H-1,2,4-triazol), triadimefon, triadime-nol, diklobutrazol, fenpropimorf, fenpropidin, klorozolinát, dinikonazol, imazalil, fenfuram, karboxin, oxikarboxin, metfuroxam, dodemorf, BAS 454, blaszticidin S, kasugamicin, edifenfosz, kitazin, P, cikloheximid, ftalid, probenazol, izoprotriolán, triciklazon, piroquilan, klórbenztiazon, neoasozin, polioxin D, validamycin A, repronil, flutolanil, pencikuron, diklomezin, fenazin-oxid, nikkel-dimetil-ditiokarbamat, tekloftalam, bitertanol, bupirimát, etakonazol, streptomycin, ciprofuram, biloxazol, kinometionát, dime-tirimol, 1-(2-ciano-2-metoxi-imino-acetil)-3-etil-karbamid, fenapanil, tolflofoszmetil, piroxifur, poliram,

maneb, mancozeb, kaptafol, klórtalonil, alinazin, tiam, kaptan, folpet, zinep, propineb, kén, dinokap, binapakril, nitro-tal-izopropil, dodin, ditianon, fentin-hidroxid, fentin-acetát, teknazen, kintozen, dikloran, réztartalmú vegyületek (így réz-oxi-klorid, réz-szulfát és bordói lé) és szerves higanyvegyületek.

Annak érdekében, hogy a növényeket magvakon élősködő, talajban élő vagy a leveleket megtámadó gombafertőzésekkel szemben védjük, az (I) általános képletű vegyületeket talajhoz, tőzeghez vagy egyéb gyökereztető közegekhez is keverhetjük.

A találmány szerinti kompozíciókhoz inszekticid hatóanyagokként például a következő anyagokat keverhetjük: pirimikarb, dimetoát, demeton-s-metil, formotion, karbaril, izopropakarb, XMC, BPMC, karbofurán, karboszulfán, diazinon, fention, fenitrotrion, fenitoát, klórpirifosz, izoxation, propafosz, monokrotofosz, buprofezin, etoprofifen és cikloprotrin.

A találmány szerinti kompozíciókhoz további növényi növekedést szabályozó hatóanyagok így gyomirtó szerek, magképződést szabályozó szerek, illetve a nem kívánt növények (például fűfélék) növekedését szelektíven gátló anyagok is hozzákeverhetők.

A további növényi növekedést szabályozó hatóanyagok közül példaként a következőket soroljuk fel: gibberellinek (így GA₃, GA₄ vagy GA₇), auxinok (így indol-ecetsav, indol-3-pirrol-ecetsav vagy naftol-ecetsav), citokininek (így kinetin, difenil-karbanil, benzimidazol, benzil-adenin vagy benzil-amino-purin), fenoxi-ecetsavak (így 2,4-D vagy MCPA), szubsztituált benzoészav-származékok (így trijód-benzoészav), morfaktinok (így klórfluorek), maleinsav-hidrazid, glifozát, glifozin, hosszú szénláncú zsírsavak és zsírsavak, dikegulak, paklobutrazol, flurprimidol, fluoridamid, mefluidid, szubsztituált kvaterner ammónium- és foszfóniumvegyületek (így klórmequat, klórionium vagy mepiquat-klorid), etefon, karbetamid, metil-3,6-diklór-anizát, daminozid, asulam, abszcizinsav, izopirimidil, 1-(4-klór-fenil)-4,6-dimetil-2-oxo-1,2-dihidropiridin-3-karbonsav, hidroxil-benzonitrilek (így bromoxinil), difenozoquat, benzoil-prop-etil-3,6-diklór-pikolinsav, fenpentozol, inabenfid, triapentenol és teknazen.

A találmányt az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük. Amennyiben a példákban egyebet nem közlünk, az oldatokat magnézium-szulfát fölött szárítottuk, és a kromatográfiát szilikagéllel végeztük. A levegő vagy víz hatására érzékeny vegyületeket vízmentes nitrogén-atmoszférában állítottuk elő.

A példákban a HPLC rövidítésen nagyteljesítményű folyadékkromatográfiát értünk.

1. példa

Z-3-Metoxi-2-(3'-fenil-fenoxi)-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 14. sz. vegyület) előállítása

5,00 g 3-fenil-fenol, 3,1 ml bróm-ecetsav-metil-észter, 8,1 g kálium-karbonát és dimetil-formamid elegyét szobahőmérsékleten keverjük. 5 óra elteltével a reakcióelegyet 100 ml vízzel hígítjuk, majd éterrel extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, vizes nátrium-karbonát oldattal és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, majd bepároljuk. 7,2 g halványsárga, folyékony nyers 3-(fenil-fenoxi)-ecetsav-metil-észtert kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): δ=3,8 (3H, s), 4,7 (2H, s), 6,8–7,6 (9H, m) ppm.

6,0 g 3-fenil-fenoxi-ecetsav-metil-észtert és 30,2 ml metil-formiátot dimetil-formamidban oldunk, és az oldatot keverés és jégűtés közben, 0 °C-on 1,44 g nátrium-hidrid (50 tömeg%-os ásványolajos diszperzió) dimetil-formamiddal készített szuszpenziójába csepegtetjük. 45 perc elteltével a jégfürdőt eltávolítjuk, és az elegyet 2 órán át szobahőmérsékleten keverjük. Ezután az elegyhez vizes nátrium-karbonát oldatot adunk. A vizes fázist elválasztjuk, éterrel mossuk, és tömény vizes sósavoldattal pH=4–5 értékre savanyítjuk. A savas elegyet éterrel extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, majd bepároljuk. 6,05 g (90%) halványsárga, olajos 3-hidroxi-2-(3'-fenil-fenoxi)-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk.

6,05 g 3-hidroxi-2-(3'-fenil-fenoxi)-propénkarbonsav-metil-észter, 2,18 ml dimetil-szulfát és 6,30 g kálium-karbonát dimetil-formamiddal készített elegyét szobahőmérsékleten keverjük. 2 óra elteltével a reakcióelegyhez vizes nátrium-karbonát oldatot adunk, és a kapott oldatot éterrel extraháljuk. Az éteres fázisokat egyesítjük, vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. A kapott 4,6 g (72%) fehér, szilárd maradékot metanolból átkristályosítjuk. A cím szerinti terméket kapjuk; op.: 111–113 °C.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): δ=3,70 (3H, s), 3,82 (3H, s), 6,9–7,5 (4H, m) és 7,32 (1H, s) ppm.

2. példa

E-2-benzil-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 1. sz. vegyület) előállítása

2,00 g nátrium-hidrid 50 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített szuszpenziójába keverés közben, 0–5 °C-on, 6,90 g 3-fenil-propánkarbonsav-metil-észter és 50,5 g metil-formiát 50 ml vízmentes dimetil-formamidban készített elegyét csepegtetjük. A reagens beadagolása során az elegyben gáz fejlődik. A reagens beadagolása után az elegyet fél órán 0 °C-on, majd 3,5 órán át szobahőmérsékleten keverjük, ezután jég és nátrium-karbonát elegybe öntjük.

A kapott elegyet éterrel mossuk, tömény vizes sósavoldattal megsavanyítjuk, és a savas elegyet éterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk és bepároljuk. 2,63 g 2-benzil-3-hidroxi-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk. A terméket 20 ml vízmentes dimetil-formamid és 3,78 g kálium-karbonát elegyében oldjuk, és az elegyhez részletekben, keverés közben 1,64 g dimetil-szulfátot adunk. Az elegyet 1 órán át szobahőmérsékleten tartjuk, majd vízbe öntjük, és éterrel extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk, bepároljuk, és a maradékot oszlopkromatográfiás úton tisztítjuk. Eluálószerként diklór-metánt használunk. 1,71 g (21%) a 3-fenil-propánkarbonsav-metil-észterre vonatkoztatva színtelen olajos terméket kapunk.

3. példa

E-2-(m-Fenil-benzil)-3-metoxi-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 5. sz. vegyület) előállítása

3-Fenil-toluol és N-bróm-szukcinimid szén-tetrak-

loriddal készített oldatát azo-bisz-izobutironitril jelenlétében megvilágítjuk. 3-Fenil-benzil-bromidot kapunk; op.: 54–56 °C.

0,23 g fémnátriumból és 20 ml vízmentes metanolból készített nátrium-metoxid oldathoz keverés közben 1,32 g dimetil-malonát 5 ml vízmentes metanollal készített oldatát, majd 2,47 g 3-fenil-benzil-bromid 5 ml vízmentes metanollal készített forró oldatát adjuk. A kapott elegyet 2 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 2 órán át keverés és visszafolyatás közben forraljuk. Az elegyet vízbe öntjük és éterral extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk, bepároljuk, és a maradékot oszlopkromatográfiás úton tisztítjuk. Eluálószerként 1:1 térfogatarányú diklór-metán:petroléter (fp.: 40–60 °C) elegyet használunk. 1,77 g (59%) sárga, olajos (m-fenil-benzil)-malonsav-dimetil-észtert kapunk.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 1755 és 1740 cm⁻¹.

1,00 g (m-fenil-benzil)-malonsav-dimetil-észter, 0,285 g lítium-klorid, 0,12 ml víz és 8,5 ml dimetil-szulfoxid elegyét 3 órán át 165 °C-on tartjuk. Az elegyet lehűlni hagyjuk, majd vízbe öntjük, és a vizes elegyet éterral extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk, bepároljuk, és a maradékot kromatografáljuk. Eluálószerként 10 térfogat % étert tartalmazó petrolétert használunk. 0,65 g (81%) 3-(m-fenil-fenil)-propánkarbonsav-metil-észtert kapunk. A szintelen, olajos termék állás közben megszilárdul; op.: 29–30 °C.

A fenti reakciót nagyobb mennyiségű kiindulási anyagok felhasználásával megismételve további 3-(m-fenil-fenil)-propánkarbonsav-metil-észtert állítunk elő.

2,23 g di-izopropil-aminból és 12,7 ml 1,6 mólos n-hexános n-butil-lítium-oldatból 25 ml tetrahidrofuranban lítium-di-izopropil-amid-oldatot készítünk, és az oldatba keverés közben, -70 °C-on 3,54 g 3-(m-fenil-fenil)-propánkarbonsav-metil-észter 20 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet fél órán át -70 °C-on tartjuk, majd 4,01 g trimetil-szilil-kloridot adunk hozzá. Az elegyet 5 percig -70 °C-on keverjük, ezután szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, és a tetrahidrofuran csökkentett nyomáson lepároljuk. A maradékot vízmentes éterral eldörzsöljük, szűrjük, és a szűrletet csökkentett nyomáson ismét bepároljuk. Ezt a műveletet megismételjük. A szűrletből 5,53 g narancsvörös, olajos anyagot különítünk el, amelynek infravörös spektrumában észter-karbonil csoportra jellemző sáv gyakorlatilag nem észlelhető, 1678 cm⁻¹-nél azonban erős abszorpciócsúcs jelenik meg. Ezt a nyers metil-szilil-enol-étert közvetlenül felhasználjuk a következő lépésben.

1,45 ml ortohangyasav-trimetil-észter 30 ml vízmentes diklór-metánnal készített, -70 °C-os oldatába keverés közben 1,61 ml titán-tetraklorid 4 ml vízmentes diklór-metánnal készített oldatát csepegtetjük. Exoterm reakció indul be. Az elegyet 15 percig -70 °C-on tartjuk, majd 5,53 g, a fentiek szerint előállított nyers metil-szilil-enol-éter 20 ml vízmentes diklór-metánnal készített oldatát csepegtetjük be. Ismét exoterm reakció indul be. Az elegyet további 30 percig -70 °C-on tartjuk, majd 5 tömeg %-os vizes káliumkarbonát oldatot adunk hozzá, és a kapott elegyet

éterral extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk, csökkentett nyomáson bepároljuk, és a maradékot kromatografáljuk. Eluálószerként 40 térfogat % étert tartalmazó petrolétert használunk. 2,79 g (60% a 3-(m-fenil-fenil)-propánkarbonsav-metil-észterre vonatkoztatva) halványsárga, olajos terméket kapunk.

Infravörös spektrum jellemző sávja (folyadékfilm): 1735 cm⁻¹.

5,9 ml 1,6 mólos n-hexános n-butil-lítium-oldatból és 1,12 g di-izopropil-aminból előállított lítium-di-izopropil-amid 15 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készített, -78 °C-os oldatába keverés közben 2,50 g 3,3-dimetoxi-2-(m-fenil-benzil)-propánkarbonsav-metil-észter 15 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet 30 percig -78 °C-on keverjük, majd vízbe öntjük, és a vizes elegyet éterral extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, szárítjuk, csökkentett nyomáson bepároljuk, és a maradékot kromatográfiás úton tisztítjuk. Eluálószerként diklór-metánt használunk. 1,44 g (64%) cím szerinti terméket kapunk halványsárga olaj formájában.

Infravörös spektrum jellemző sávjai (film): 1710, 1660 cm⁻¹.

4. példa

Z-3-Metoxi-2-(3'-fenil-fenil-tio)-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 26. sz. vegyület) előállítása

8,02 g 3-fenil-anilinhez 40 ml 10 tömeg %-os vizes kénsavoldatot adunk. A kapott fehér szuszpenziót 0 °C-ra hűtjük, és a szuszpenzióba 3,35 g nátrium-nitrit 20 ml vízzel készített oldatát csepegtetjük. Ezután az elegyhez részletekben, keverés közben tioglikolsav-metil-észter-részót (réz-szulfát és tioglikolsav-metil-észter vizes közegben végzett reakciójával előállított sárga, szilárd termék) adunk. Az oldat csereszínűvé válik, és nitrogéngáz szabadul fel az elegyből. Ezután az oldatot 2 literes lombikba töltjük át, keverés közben szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, majd háromszor 150 ml dietil-éterral extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, háromszor 100 ml 10 tömeg %-os vizes sósavoldattal, háromszor 10 ml 10 tömeg %-os vizes nátrium-hidroxid oldattal, végül vízzel mossuk, majd szárítjuk, és az oldószert lepároljuk. A kapott 6,98 g nyers terméket szilikagélen kromatografáljuk, eluálószerként etanolt használunk. 6,60 g (3-fenil-fenil-tio)-ecetsav-metil-észtert kapunk.

0,83 g nátrium-hidrid (50 tömeg %-os olajos diszperzió) dimetil-formamiddal készített szuszpenziójába 0 °C-on 6,60 g (3-fenil-fenil-tio)-ecetsav-metil-észter és 30,78 g metil-formiát 30 ml dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet 45 percig 0 °C-on keverjük, majd egy hétvégén keresztül szobahőmérsékleten, nitrogén atmoszférában állni hagyjuk. A reakcióelegyet 300 ml vízbe öntjük, és háromszor 150 ml dietil-éterral mossuk. A vizes fázist sósavval pH=7 értékre semlegesítjük, és háromszor 100 ml dietil-éterral extraháljuk. A szerves extraktumokat egyesítjük, háromszor 100 ml vízzel és kétszer 75 ml vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároljuk az oldószert. 1,13 g 3-hidroxi-2-(3'-fenil-fenil-tio)-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk, amit

további tisztítás nélkül használunk fel a következő reakcióban.

1,13 g 3-hidroxi-2-(3'-fenil-fenil-tio)-propénkarbonsav-metil-észtert 35 ml dimetil-formamidban 0,63 g dimetil-szulfáttal és 1,17 g kálium-karbonáttal reagáltatunk. A reakcióelegyet a fent ismertetett módon dolgozzuk fel. 0,91 g nyers terméket kapunk. A nyers terméket nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk; adszorbensként szilikagélt, eluálószerként diklór- metánt használunk. 440 mg cím szerinti terméket kapunk olaj formájában.

Tömegspektrum csúcstértékei: m/e 300 (M⁺), 268, 197, 75.

5. példa

Z-3-Metoxi-2-(N-metil-3'-fenil-anilino)-propénkarbonsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 10. sz. vegyület) előállítása

7,80 g 3-fenil-anilin, 100 ml vízmentes metanol és 4,10 g metil- glioxalát elegyét 3×10^{-10} m pórusméretű molekulaszita jelenlétében 1 órán át keverjük. Az elegybe 1,48 g nátrium-ciano-bórhidrid vízmentes metanollal készített oldatát csepegtetjük, és a kapott elegyet éjszakán át keverjük. Az elegyet szűrjük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároljuk. A maradékot éterben oldjuk, és az oldatot 2 N vizes sósavoldattal extraháljuk. A vizes extraktumokat egyesítjük, nátrium-karbonáttal semlegesítjük, majd éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük és bepároljuk. 5,76 g barna, olajos nyers (3-fenil-anilino)-ecetsav-metil-észtert kapunk. Ezt a reakciót nagyobb méretben (8,11 g kiindulási anyag felhasználásával) megismételve 8,78 g sárga, olajos terméket állítunk elő. 5,50 g így kapott terméket 50 ml dimetil-formamidban 5 órán át 8,20 g metil-jodiddal és 6,83 g kálium-karbonáttal reagáltatunk. 4,33 g barna, olajos (N-metil-3-fenil-anilino)-ecetsav-metil-észtert kapunk.

NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): δ =3,10 (3H, s), 3,70 (3H, s), 4,10 (2H, s) ppm.

Infravörös spektrum jellemző sávja: 1730 cm⁻¹.

A nyers terméket – ami gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint 92%-os tisztaságú – további tisztítás nélkül használhatjuk fel a következő reakcióban.

4,33 g (N-metil-3-fenil-anilino)-ecetsav-metil-észtert 50 ml dimetil-formamidban az 1. példában leírt módon 0,94 g nátrium-hidriddel és 21,01 g metil-formiáttal formilezzük. 0,60 g barna, viszkózus, folyékony 3-hidroxi-2-(N-metil-3'-fenil-anilino)-propénkarbonsav-metil-észtert kapunk.

Ezt a terméket 25 ml dimetil-formamidban 5 órán át 0,62 g kálium- karbonát jelenlétében 0,59 g dimetil-szulfáttal metilezzük. A reakcióelegyet nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton dolgozzuk fel; adszorbensként szilikagélt, eluálószerként 70:30 térfogatarányú petroléter – éter elegyet használunk. 260 mg sárga, olajos, tiszta cím szerinti terméket kapunk.

6. példa

Emulgeálható koncentrátum előállítása

A következő összetételű emulgeálható koncentrátumot állítjuk elő:

Az I. táblázatban feltüntetett
14. sz. vegyület 10 tömeg %

10

Etilén-diklorid	40 tömeg %
Kalcium-dodecil-benzolszulfonát	5 tömeg %
Lubrol L	10 tömeg %
Aromasol H	35 tömeg %

5

A komponenseket összemérjük, és az elegyet a komponensek teljes mértékű feloldódásáig keverjük.

7. példa

10 *Granulátum előállítása*

A következő összetételű, folyadékokban (például vízben) könnyen diszpergálható granulátumot állítjuk elő:

Az I. táblázatban feltüntetett

15 14. sz. vegyület	50 tömeg %
Dispersol T	25 tömeg %
Lubrol APN5	1,5 tömeg %
Nátrium-acetát	23,5 tömeg %

20 Az első három komponenst víz jelenlétében összeőröljük, majd bekeverjük a nátrium-acetátot. A kapott keveréket szárítjuk, és 44–100-as brit szabvány-méretű szitán bocsátjuk át.

25 8. példa

Diszpergálható porkészítmény előállítása

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

30 Az I. táblázatban feltüntetett	
14. sz. vegyület	45 tömeg %
Dispersol T	5 tömeg %
Lissapol NX	0,5 tömeg %
Cellofas B600	2 tömeg %
35 Nátrium-acetát	47,5 tömeg %

9. példa

Granulátum előállítása

A következő összetételű granulátumot állítjuk elő:

40 Az I. táblázatban feltüntetett	
14. sz. vegyület	5 tömeg %
Porcelánföld-granulátum	95 tömeg %

A hatóanyagot oldószerben oldjuk, és a kapott folyadékot porcelánföld-granulátumra permetezzük. Ezután az oldószert elpárologtatjuk.

10. példa

Magcsávázószer előállítása

50 A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű magcsávázószert:

Az I. táblázatban feltüntetett	
14. sz. vegyület	50 tömeg %
Ásványolaj	2 tömeg %
55 Porcelánföld	48 tömeg %

11. példa

Porkészítmény előállítása

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

Az I. táblázatban feltüntetett	
14. sz. vegyület	5 tömeg %
Talkum	95 tömeg %

65

12. példa**Kolloid szuszpenzió előállítása**

A következő összetételű kolloid szuszpenziót állítjuk elő:

Az I. táblázatban feltüntetett

14. sz. vegyület	40 tömeg %
Dispersol T	10 tömeg %
Lubrol APN5	1 tömeg %
Víz	49 tömeg %

Az első három komponenst golyós malomban összeőröljük, majd az őrlményt vízben szuszpendáljuk.

13. példa**Diszpergálható porkészítmény előállítása**

A komponensek összekeverésével és a keverék őrléses homogenizálásával állítjuk elő az alábbi összetételű diszpergálható porkészítményt:

Az I. táblázatban feltüntetett

14. sz. vegyület	25 tömeg %
Aerosol OT/B	2 tömeg %
Dispersol AC	5 tömeg %
Porcelánföld	28 tömeg %
Szilícium-dioxid	40 tömeg %

14. példa**Diszpergálható porkészítmény előállítása**

A komponensek összekeverésével és a keverék őrlésével állítjuk elő az alábbi összetételű diszpergálható porkészítményt:

Az I. táblázatban feltüntetett

14. sz. vegyület	25 tömeg %
Permal BX	1 tömeg %
Dispersol T	5 tömeg %
Poli(vinil-pirrolidon)	10 tömeg %
Szilícium-dioxid	25 tömeg %
Porcelánföld	34 tömeg %

15. példa**Diszpergálható porkészítmény előállítása**

A komponensek összekeverésével és a keverék őrlésével állítjuk elő a következő összetételű diszpergálható porkészítményt:

Az I. táblázatban feltüntetett

14. sz. vegyület	25 tömeg %
Aerosol OT/B	2 tömeg %
Dispersol A	5 tömeg %
Porcelánföld	68 tömeg %

16. példa**Vizes szuszpenzió előállítása**

A hatóanyag és a felületaktív anyag keverékét golyós malomban összeőröljük, és az őrlményt vízben szuszpendáljuk. A következő összetételű vizes szuszpenziót állítjuk elő:

Az I. táblázatban feltüntetett

14. sz. vegyület	0,0001 tömeg %
Tween 20	0,05 tömeg %
Víz ad	100 tömeg %

17. példa**Porkoncentrátum előállítása**

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű porkoncentrátumot:

Az I. táblázatban feltüntetett 14. sz. vegyület 95 tömeg %

5 Porcelánföld 5 tömeg %

A 6–17. példában ismertetett eljárások során hatóanyagként az I. táblázatban feltüntetett további vegyületeket is felhasználhatjuk.

A 6–17. példában kereskedelmi névvel megjelölt anyagok kémiai összetétele a következő:

Tween 20: poli(oxi-etilén)-szorbitán-monodekanoát
Dispersol A, T és AC: formaldehid-nátrium-naftalinszulfonát kondenzátum és nátrium-szulfát keveréke

15 Lubrol L: 1 mól nonil-fenol 13 mól etilén-oxiddal képezett kondenzátuma

Aromasol H: alkil-benzolból álló oldószerkegy
Lubrol APN5: 1 mól nonil-fenol 5,5 mól naftalin-oxiddal képezett kondenzátuma

20 Cellofas B600: nátrium-karboxi-metil-cellulóz (sűrítőszer)

Lissapol NX: 1 mól nonil-fenol 8 mól etilén-oxiddal képezett kondenzátuma

25 Aerosol OT/B: dioktil-nátrium-szulfoszukcinát
Permal BX: nátrium-alkil-naftalinszulfonát

18. példa**A fungicid hatás vizsgálata**

A kompozíciók növények levelein elősködő gombakártevőkkel szemben kifejtett fungicid hatását a következőképpen vizsgáltuk:

A vizsgálandó vegyületekből acetonnal vagy acetonnal és etanol elegyével tömény oldatot készítettünk, és az oldatot vízzel 0,1 tömeg % (100 ppm) hatóanyag-tartalomig hígítottuk. Acetonban, illetve etanolban nem oldódó vegyületek esetén olyan vizes diszperziókat készítettünk, amelyek 0,1 tömeg % (100 ppm) hatóanyagot és 0,05 tömeg % Dispersol T-t tartalmaztak vizes közegben.

40 A növényeket John Innes Potting Compost (1. vagy 2.) termesztőközzel töltött, 4 cm átmérőjű apró cserepekben termesztettük. A fentiek szerint előállított készítményeket a növények leveleire permeteztük, és a talajon keresztül a növények gyökereihez is eljuttattuk. A permetleveket maximális retenció eléréséig vittük fel, és a gyökérkezelést körülbelül 40 ppm hatóanyag/száraz talajnak megfelelő mennyiségű kompozícióval végeztük. Gabonafélék permetezése esetén a permetléhez 0,05 tömeg %

50 végső koncentrációban Tween 20-at is adtunk. A legtöbb esetben a kompozíciót egy vagy két nappal a növény megfertőzése előtt vittük fel a növények leveleire és gyökereire. Kivételt képeztek az Erysiphe graminis-szal végzett vizsgálatok, amikor a növényeket 24 órával a hatóanyag felvitele előtt fertőztük meg. A leveleken elősködő gombakártevőket spóraszuszpenzió formájában permetezéssel vittük fel a növények levélzetére. Megfertőzés után a növényeket a fertőzés kifejlődésének kedvező környezetbe helyeztük, majd a fertőzés kialakulása után (a gombafajtától és a környezettől függően 4–14 nap elteltével) megvizsgáltuk a növényeket.

60 A fertőzöttség fokát 0 és 4 közötti számskálával jellemeztük, ahol az egyes számzatok jelentése a következő:

4 = fertőzés nem észlelhető;
 3 = nyomnyi – 5%-os fertőzés a kezeletlen növényekhez viszonyítva;
 2 = 6–25%-os a kezeletlen növényekhez viszonyítva;

0 = 60–100%-os a kezeletlen növényekhez viszonyítva.
 Az eredményeket a III. táblázatban közöljük.

5

III. táblázat

A vegyület sorszáma	Puccinia recordita (búzán)	Erysiphe graminis (árpán)	Venturia inaequalis (almán)	Piricularia oryzae (rizsen)	Cercospora arachidicola (földimogyorón)	Plasmopara viticola (szőlőn)	Phytophthora infestans (paradicsomon)
4.	1	0	3	0	0	0	0
5.	4	3	4	0	3	4	–
6.	0	0	0	2	0	0	–
7.	0	0	2	0	–	0	–
8.	0	4	4	4	1	4	–
10.	4	4	1	3	4	4	4
11.	0	0	0	0	0	2	–
12.	0	0	2	0	0	0	–
13.	0	0	2	0	0	0	–
14.	4	0	4	3	3	4	–
16.	3	1	0	0	0	4	–
19.	2	0	0	0	0	0	–
20.	3	0	0	0	2	0	–
23.	0	0	0	0	1	0	–
24.	0	0	0	3	0	3	–
26.	4	4	4	2	4	4	–
54.	–	2	–	4	–	3	0
10.*	–	–	4	–	–	4	–
10.**	4	4	–	–	4	–	–

* Ezerszeres hígításban vizsgálva (hatóanyag-tartalom: 0,0001 tömeg %)

** Ötszázszoros hígításban vizsgálva (hatóanyag-tartalom: 0,0002 tömeg %)

19. példa

A növényi növekedést szabályozó hatás vizsgálata

A kísérlet sorozatban az 1–3., 6–8., 12–19., 21., 23–24. sz. vegyület teljes növények növekedésére kifejtett hatását vizsgáltuk.

A vizsgálatokba a IV. táblázatban felsorolt fajtájú és fejlettségi állapotú növényeket vontuk be. A vizsgálandó vegyületeket SS8004E (Teejet) típusú permetezőfejjel felszerelt permetezőberendezés segítségével, 1000 l/hektárnak megfelelő mennyiségű a 18. példában megadott összetételű permetlé formájában vittük fel. A permetlevek 4000 ppm (a 2. sz. vegyület esetén 1000 ppm) hatóanyagot tartalmaztak, így a felviteli arány 4 kg/ha, illetve 1 kg/ha volt.

Kezelés után a növényeket üvegházba helyeztük, és 25 °C-os nappali, illetve 22 °C-os éjjeli hőmérsékleten (gabonafélék – így búza és árpa – esetén 16 °C-os nappali és 13 °C-os éjjeli hőmérsékleten) termesztettük. Szükség esetén a növényeket higany-

gőz-lámpával megvilágítottuk annak érdekében, hogy állandó napi 16 órás fotoperiódust biztosítsunk.

2–6 hét elteltével a növények morfológiai jellemzőit vizuálisan értékeltük, és kezeletlen kontrollokkal hasonlítottuk össze. Az észlelt eredményeket az V. táblázatban közöljük.

Az V. táblázatban használt jelölések jelentése a következő:

R = növekedésgátlás

G = mélyebb zöld szín

A = csúcserülés T = bokrosodás vagy oldalhajtás-képződés

I = íz- vagy ligula-közösség csökkenése

1 = 10–30%-os hatás

2 = 31–60%-os hatás

3 = 61–100%-os hatás

üres hely = 10%-osnál kisebb hatás

(A megadott hatás-adatok 1–3 hét elteltével vizuálisan értékelt eredmények)

V. táblázat

A vizsgált növény neve	A növény jele	A növény fajtája	A növény kezelési-kori fejlettségi állapota	Növények száma 7,5 cm átmérőjű cserepenként	A komposzt típusa
Árpa	BR	Atem	1–1,5 levél	4	John Innes
Búza	WW	Timmo	1–1,5 levél	4	John Innes

A vizsgált növény neve	A növény jele	A növény kezelési fajtája	A növény kezelési kori fejlettségi állapota	Növények száma 7,5 cm átmérőjű cserepenként	A komposzt típusa
Kukorica	MZ	Earliking	2,25 levél	1	tőzeg
Alma	AP	Red Delicious	4-5 levél	1	Jonh Innes
Rizs	RC	Ishikari	2-2,5 levél	4	John Innes

VI. táblázat

A vizsgált növény jele	A vegyület sorszáma	R	G	Hatástípus A	T	I
WW	1.	2	2		3	3
	7.	1			1	
	23.				1	
BR	15.				1	
	18.	1				2
	23.	1				1
MZ	1.			1		
	3.				1	1
	7.				1	
	8.	1		1		1
	12.			1		
	16.	2	2	3		2
	19.	2	2	2		1
	21.	1		1		
	23.	2	2	2		2
	24.	1	1	2		1
RC	2.				1	
	6.	2				2
	14.				1	
	24.	2				1
AP	18.	1				1

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (I) általános képletű propénkarbonsav-észterek előállítására – a képletben

X hidrogénatomot, halogénatomot, 1–16 szénatomos alilcsoportot, fenoxicsoprotot, fenil-(1–4 szénatomos alkoxi)-csoportot, piridilcsoportot, trifluor-metil-piridil-oxi-csoportot vagy 1–4 szénatomos alkoxi-csoporttal vagy oxigénatomon keresztül kapcsolódó (A) általános képletű csoporttal adott esetben egy-szeresen szubsztituált fenilcsoportot jelent.

Y hidrogénatomot jelent, vagy

X és Y a benzolgyűrűvel együtt naftilcsoportot képez,

Z oxigénatomot, kénatomot vagy R_b-C-R_a vagy $-N-R_a$ általános képletű csoportot jelent, amelyekben R_a jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R_b jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, vagy

R_a és R_b a benzolgyűrű 2-es helyzetéhez kapcsolódó Y szubsztituenssel együtt $-CH-CH_2-CH_2-$ csoportot is jelenthet, vagy

R_a hidrogénatomot, R_b pedig a benzolgyűrű 2-es helyzetéhez kapcsolódó Y szubsztituenssel együtt $-CH_2-CH_2-CH_2-$ képletű csoportot is jelenthet, és

R^1 és R^2 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent –, azzal jellemezve, hogy

a) egy (IIa) általános képletű 3-hidroxi-propénkarbonsav-észtert – a képletben X, Y, Z és R^1 jelentése a tárgyi kör szerinti – savmegkötő szer jelenlétében egy (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk – a képletben R^2 jelentése a tárgyi kör szerinti és L kilépő csoportot jelent –, vagy

b) egy (XIII) általános képletű vegyületből – a képletben X, Y, Z, R^1 és R^2 jelentése a tárgyi kör szerinti – bázikus körülmények között, előnyösen lítium-di-izopropil-amid jelenlétében R^2OH általános képletű vegyületet hasítunk le – a képletben R^2 jelentése a tárgyi kör szerinti.

2. Fungicid vagy növényi növekedést szabályozó kompozíció, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,0001–95 tömeg % (I) általános képletű vegyületet tartalmaz – a képletben

X hidrogénatomot, 1–6 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot, fenoxicsoprotot vagy trifluor-metil-piridil-oxi-csoportot jelent,

Y hidrogénatomot jelent, vagy

X és Y a benzolgyűrűvel együtt naftilcsoportot képez,

Z oxigénatomot, kénatomot vagy R_b-C-R_a vagy $-N-R_a$ általános képletű csoportot jelent, amelyekben

R_a jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

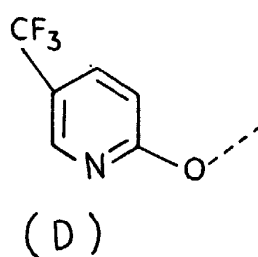
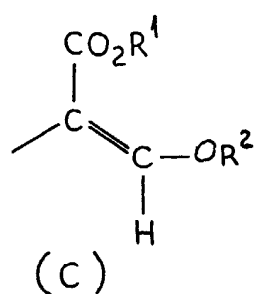
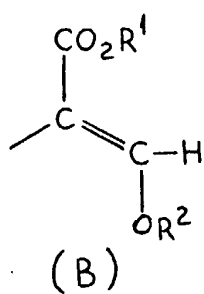
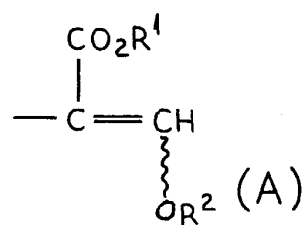
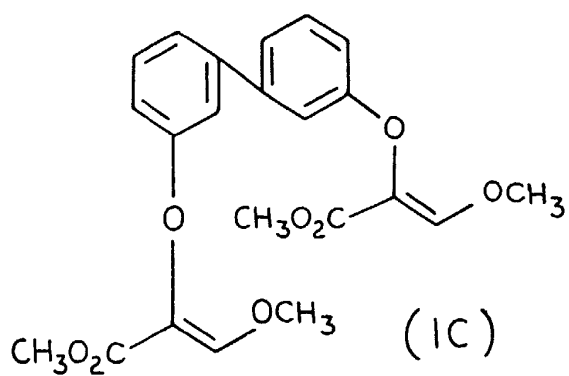
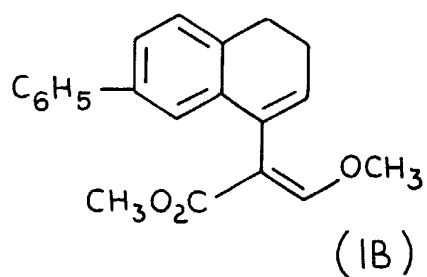
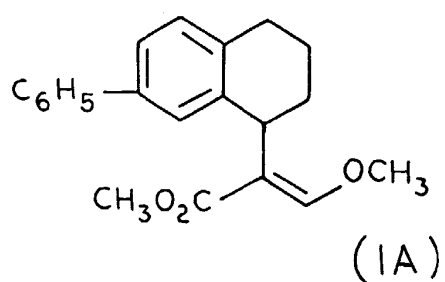
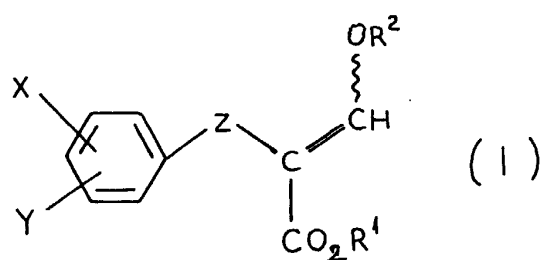
R_b jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, vagy

R_a és R_b a benzolgyűrű 2-es helyzetéhez kapcsolódó Y szubsztituenssel együtt =CH-CH₂-CH₂- képletű csoportot is jelenthet, és

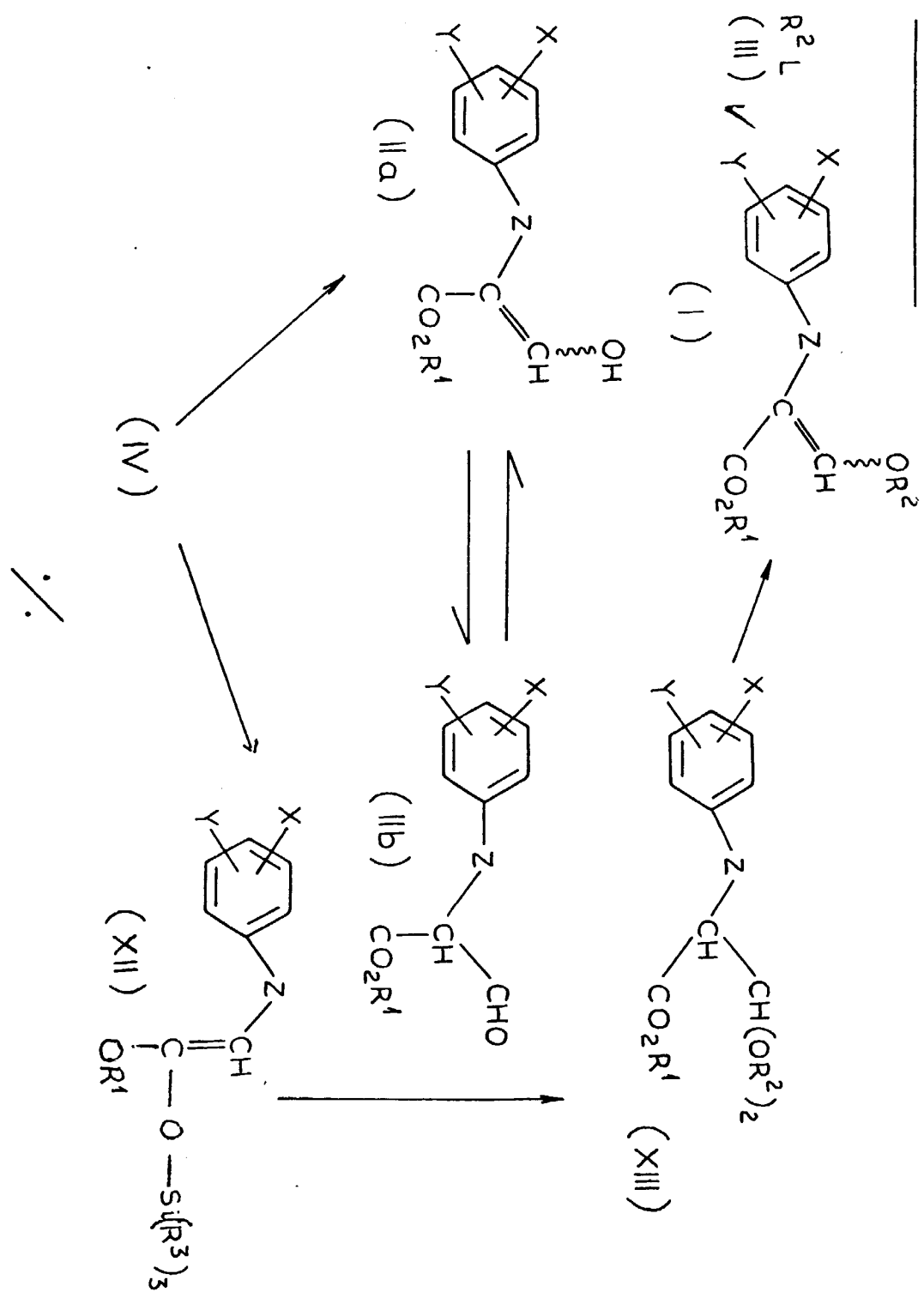
R¹ és R² 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent –, szervetlen vagy szerves, szilárd vagy folyékony hordozó- vagy hígítóanyaggal, előnyösen agyagásvánnyal, szilikáttal, vízzel és/vagy ásványolajjal, és adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyaggal, előnyösen dodecil-benzol-szulfonát-sóval és/vagy alkil-fenol etilén-oxiddal képezett kondenzátumával együtt.

3. A 2. igénypont szerinti kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy olyan (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaz, amelyben X hidrogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot vagy fenoxis csoportot, Y hidrogénatomot, Z -CH₂-, -CH(CH₃)₂-, -O- vagy -N(CH₃)- csoportot és R¹ és R² metilcsoportot jelent.

4. A 2. vagy 3. igénypont szerinti kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy olyan (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaz, amelyben az X csoport 3-as (meta-) helyzetben kapcsolódik a fenilgyűrűhöz a Z csoport kapcsolódásához viszonyítva, és X hidrogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot vagy fenilcsoportot jelent.



(1) reakcióvázlát



(1) reakcióvázlat (folyt.)

