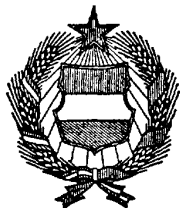


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁGORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

B

(11) 191 208

A bejelentés napja: (22) 83. 04. 07.

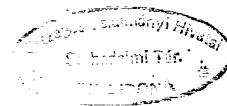
(21) 1199/83

A bejelentés elsőbbsége:

(33)
DE(32)
82. 04. 08
82. 10. 16
83. 01. 14(31)
(P 32 13 140.2)
(P 32 38 447.5)
(P 33 01 008.0)

A közzététel napja: (41) (42) 84. 06. 28.

Megjelent: (45) 88. 12. 15.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) Int. Cl.₄
A 01 N 43/50
A 01 N 43/40

Feltaláló(k): (72)

dr. Schröder Ludwig, dr. Mengel Rudolf, vegyészek, dr. Linden Gerbert,
mezőgazda Ingelheim, dr. Stransky Werner, vegyész, Gau-Algesheim, DE
és társaik dr. Lust Sigmund biológus, Darmstadt, Schneider Gerhart,
Mühlthal, DE, dr. Raddatz Erich, Cali, CO

Szabadalmaz: (73)

Celamerck GmbH, und Co., KG., Ingelheim am Rhein,
DE

(54)

HIDANTOIN-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ GYOMIRTÓSZEREK

(57) KIVONAT

A találmány hatóanyagként (I) általános képletű hidantoin-származékokat tartalmazó gyomirtószerekre vonatkozik. A képletben

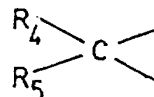
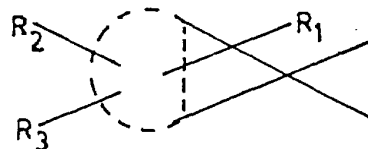
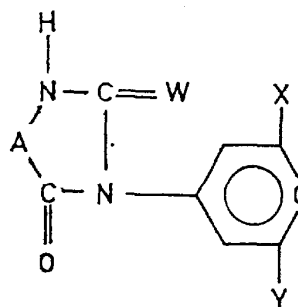
A (II) általános képletű, 5-6 szénatomos cikloalkilidén-csoport vagy (a) általános képletű csoport,

O nitrogénatom vagy CH-csoport,

R₁ hidrogénatom,R₂ és R₃ hidrogénatom, alkil- vagy alkenilcsoport,R₄ és R₅ alkil-, alkenil- vagy cikloalkilcsoport,R₅ adott esetben szubsztituált fenilcsoport vagy alkoxi-alkil-csoport is,

W oxigén- vagy kénatom,

X és Y halogénatom, alkil-, alkoxi- vagy trifluor-metil-csoport, X hidrogénatom is.



A találmány hatóanyagként 0.0005–80 t% mennyiségben az (I) általános képletű hidantoin-származékokat tartalmazó gyomirtószerekre vonatkozik.

A képletben

- A (II) általános képletű, 5–6 szénatomos cikloalkilidén-csoportot vagy (a) általános képletű csoportot;
 Q CH-csoportot vagy nitrogénatomot;
 R₁ hidrogénatomot;
 R₂ és R₃ egymástól függetlenül hidrogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot vagy 3–4 szénatomos alkenilcsoportot;
 R₄ és R₅ egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 3–4 szénatomos alkenilcsoportot vagy 3–5 szénatomos cikloalkilcsoportot jelent;
 R₅ fenilcsoportot, (1–2 szénatomos alkoxi)-(1–2 szénatomos alkil)-csoportot vagy 1–2 szénatomos alkilcsoporttal, 1–2 szénatomos alkoxi-csoporttal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoportot jelent;
 W jelentése oxigénatom vagy – ha Q CH-csoport – kénatom is;
 X és Y egymástól függetlenül halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxycsoportot vagy trifluor-metil-csoportot jelent, de X hidrogénatomot is jelenthet,
 a 3-(3', 5'-diklór-fenil)-5,5-dimetil-imidazolidin-2,4-dion kivételével.

A fenti hatóanyagokat tartalmazó szerek hatásosak gyomok és gyomfűvek ellen, így számos haszonnövény ültetvényben szelektív gyomirtásra alkalmazhatók.

A jelképek meghatározásánál halogénatomon fluor-, klór-, bróm- vagy jódatomot, előnyösen klóratomot értünk. X elsősorban hidrogén-, klór- vagy brómatomot, metil-, metoxi- vagy trifluor-metil-csoportot; Y klór- vagy brómatomot, metil-, metoxi- vagy trifluor-metil-csoportot jelent. Az 1–4 szénatomos alkil-, illetve alkoxi-csoport metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, izobutil-, szek-butil- és terc-butil-csoport lehet. R₄ és R₅ elsősorban metil-, etil-, n-propil- és izopropil-csoport. Az alkenilcsoport elsősorban alkilcsoport.

Az A csoport levezethető ciklohexánból, ciklopentánból vagy 1–3 kevés szénatomos alkilcsoporttal, elsősorban metilcsoporttal szubsztituált homológjaikból, így metánból.

A 19 58 183. számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali irat az 5-helyzetben adott esetben diszubsztituált és a 3-helyzetben 3,5-dihalogén-szubsztituált fenilcsoporttal helyettesített imidazolidin-dion-származékokra vonatkozik; a vegyületeknek gombaölő hatásuk van.

Az 1 354 313. számú nagy-britanniai szabadalmi leírás többek között az 5-helyzetben diszubsztituált hidantoinokat, valamint spirohidantoinokat és dimer származékokat ismerteti; a vegyületek a színes fényképezésben alkalmazott színező anyagok stabilizátorai.

A 28 46 946. számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali irat és a 17 976. számú európai szabadalmi leírás gyógyászati hatású 5,5-dimetil-hidantoinok előállítására vonatkozik.

A 19 58 183. számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali iratban leírt vegyületeknél a fenilgyűrű szubsztituenseinek jellege miatt gyomirtó hatást nem tapasztaltunk, az ismert vegyületek kizárólag gom-

baölő hatást mutattak. A találmány szerinti hatóanyagok gyomirtó hatása tehát az ismert szerkezet-hatás összefüggés alapján nem volt várható.

A találmány szerinti előnyös gyomirtószerek hatóanyagait azok az (I) általános képletű hidantoin-származékok alkotják, amelyek képletében

- A (II) általános képletű, 5- vagy 6-szénatomos cikloalkilidén-csoport vagy (a) általános képletű csoport;
 Q CH-csoport vagy nitrogénatomot;
 R₁ hidrogénatomot;
 R₂ és R₃ egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–3 szénatomos alkilcsoport vagy alkilcsoport;
 R₄ és R₅ egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport, 3–4 szénatomos alkenilcsoport vagy ciklopropilcsoport;
 R₅ metoxi-metil-, ciklohexil- vagy 4-metil-2-metoxi-fenil-csoportot is jelenthet;
 W oxigénatom vagy – ha Q CH-csoport – kénatom is;
 X és Y egymástól függetlenül klór-, brómatom, metil-, metoxi-, vagy trifluor-metil-csoport, de X hidrogénatomot is képviselhet.

Az (I) általános képletű vegyületek önmagukban ismert eljárásokkal állíthatók elő, nevezetesen:

- a) Olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyek képletében Q –CH-csoport, (III) általános képletű karbonsavat – A, FW, X és Y korábban megadott jelentésű – erős ásványi sav jelenlétében ciklizálunk, vagy
 b) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyek képletében Q –CH-csoport, (IV) általános képletű észtert – A, W, X és Y a fenti jelentésű és Z egyenes vagy elágazó szénláncú, adott esetben szubsztituált 1–5 szénatomos alkilcsoportot jelent – bázis jelenlétében ciklizálunk, vagy
 c) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyek képletében Q –CH-csoport, (V) általános képletű vegyületről – A, W, X és Y a fenti jelentésű, E és E' hidrogénatomot vagy aminocsoportot jelent, de legalább egyikük aminocsoportot jelent, az E és/vagy E' aminocsoport(ok)-t eltávolítjuk, vagy
 d) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyek képletében Q nitrogénatom, (IV) általános képletű spirohidantoint – A a fenti jelentésű – (VII) általános képletű piridinnel – X és Y a fenti jelentésű és Z' halogénatom vagy nitrocsoport – bázikus vegyület hozzáadása közben – például kálium- vagy nátrium-karbonát, kálium-, nátrium- vagy kalcium-hidroxid jelenlétében – körülbelül 0 és 80 °C között reagáltatunk.

Az a) eljárás szerint a sav ciklizálását célszerűen vizes vagy alkoholos közegben sav, így sósav, kénsav jelenlétében magasabb hőmérsékleten végezzük. A legegyszerűbb módszer, ha az elegyet meghatározott ideig forraljuk. A b) eljárás szerint az észter ciklizálását előnyösen alkoholban vagy egyéb szerves oldószerben, például dioxánban végezzük. Bázisként előnyösen tercier szerves bázist, például trietil-amint, tripropil-amint használunk. A reakcióelegyet melegítjük, általában néhány óra hosszat szobahőmérsékleten.

A c) eljárás szerint az aminocsoport(ok) eltávolítását ismert módon a diazónium-vegyületeken keresztül végezzük, például a diazotálást forró etanol jelenlétében hatjuk végre [Houben-Weyl, 10/3. kötet (1965) 116. oldaltól] vagy a diazóniumsósuszpenzióját, illetve oldatát foszforosav vizes oldatához adjuk (Houben-Weyl

fenti kötete, 131. oldaltól) vagy diazotálást alkil-nitrittel hangyasav származék, így dimetil-formamid jelenlétében hajtjuk végre (Houben-Weyl fenti kötete, 137. oldaltól).

A d) eljárást fázistranszfer-katalizátor, így koronaéter, tetraalkil-ammóniumsó, tetraalkil-foszfóniumsó hozzá-

Az (I) általános képletű vegyületek részben cisz/transz-izomerek alakjában és/vagy enantiomer formákban létezhetnek. A cisz-, illetve transz-konfiguráció meghatározása Cahn-Ingold-Prelog módszere szerint végezhető. A geometriai izomerek elegyei kívánt esetben utólag szétválaszthatók, hasonlóképpen a racémátok is, például frakcionált kristályosítással.

Ha a kiindulási vegyületek [(VIII) és (X) általános képletű vegyületek] előállításához aszimmetrikusan szubsztituált ketonokat használunk, a szintézis-körülményektől függően különböző geometriai izomerek képezhetők. Azokból végül hasonló módon az (I) általános képletű izomer cikloalkán-spirohidantoinok képződnek [például L. Hoyer: Chem. Ber. 83, 491 (1950)].

A (III)–(VII) általános képletű vegyületek ismertek vagy ismert módszerekkel, ismert vegyületek előállításával analóg módon állíthatók elő.

A (III) általános képletű vegyületek előállításához például (VIII) általános képletű 1-amino-cikloalkán-karbonsavat – A a fenti jelentésű – és (IX) általános képletű izocianátot, illetve izotiocianátot – W, X és Y a fenti jelentésű – vizes vagy alkoholos oldatban alacsony hőmérsékleten, előnyösen 0–10 °C-on bázikus vegyület, például nátrium-hidroxid, kálium-hidroxid, kálium-karbonát, nátrium-metilát jelenlétében reagáltatunk, majd alkalmas savval, például sósavval, kénsavval, ecetsavval a (III) általános képletű vegyületet leválasztjuk.

A (IV) általános képletű kiindulási vegyületek (X) általános képletű észternek – A és Z a fenti jelentésű – (IX) általános képletű izocianáttal, illetve izotiocianáttal való reagáltatásával állíthatók elő. A (IX) és (X) általános képletű vegyületet közömbös oldószerben, például éterben, metilén-kloridban, toluolban, etil-acetátban alacsony hőmérsékleten, előnyösen 10–20 °C-on reagáltatjuk.

A c) eljárásban használt kiindulási vegyületek például a következő módon állíthatók elő:

(XI) általános képletű spirohidantoint – A és W a fenti jelentésű – (XIIa) vagy (XIIb) általános képletű halogén-nitrobenzollal – Hal 2- vagy 4-helyzetű fluor- vagy klóratom, Y a fenti jelentésű – bázis, például kálium-karbonát, nátrium-karbonát, kálium-hidroxid, nátrium-hidroxid jelenlétében alkalmas oldószerben, például dimetil-szulfoxidban, acetonitrilben, acetonban, adott esetben fázistranszfer-katalizátor, például koronaéter, tetraalkil-ammóniumsó, tetraalkil-foszfóniumsó hozzáadásával 0 és 150 °C között reagáltatva (XIII) általános képletű vegyületté alakítunk – utóbbi képletben A, W és Y a fenti jelentésű, D és D' hidrogénatom vagy nitrocsoport, de legalább egyikük nitrocsoport.

A (XIII) általános képletű vegyületet a megfelelő (Va) általános képletű aminovegyületté – A, W és Y a fenti jelentésű, E és E' hidrogénatom vagy nitrocsoport, de legalább egyikük nitrocsoport – redukáljuk. Az aminovegyületet vagy halogénezési termékét – például klórral, szulfuril-kloriddal, brómmal való – halogénezés után – azaz olyan (V) általános képletű vegyületet, amelyben X klór- vagy brómatom – a c) eljárás szerint aminocsoport eltávolításával a kívánt terméké alakítunk.

A találmány szerinti hatóanyagokat tartalmazó gyomirtószereknek erős hatásuk van számos, elsősorban egy-
szkű gyomra. A szereket előnyösen kikelés előtt alkalmazzuk. A találmány szerinti hatóanyagokat a haszon-
növények jól tűrik, ezért a szerek számos haszonnövény
ültetvényben, így szójában, kukoricában, rizsben, gya-
potban, árpadban, rápadban, burgonyában, paradicsomban,
hagymában használhatók fel.

A hatóanyag felhasznált mennyisége a hatóanyag-
tól, a gyomtól és a külső körülményektől függően
0,1–10 kg/ha, elsősorban 0,3–3 kg/ha lehet.

Gyakran előnyösen lehet az (I) általános képletű ha-
tóanyagokat tartalmazó szereket ismert gyomirtó szerek-
kel kombinációban alkalmazni. Megemlíthetjük például a
karbamidszármazékokkal, így klórtoluronnal, triazinszá-
rmazékokkal, így atrazinnal, simazinnal, dinitro-anilin-
származékokkal, így trifluralinnal, klór-acetanilid-szá-
rmazékokkal, így alaklórrel, tiokarbamátokkal, így benti-
okarbbal, difenil-éterekkel, így acifluorfenel alkotott
kombinációkat.

Az (I) általános képletű hatóanyagok a szokásos módon
hagyományos szerekkel feldolgozva, például granulátu-
mok, porozószer, szuszpendálható porok, illetve kon-
centrátumok, vízben diszpergálható granulátumok alak-
jában alkalmazhatók.

A szerek előállítására a hatóanyagokat segédanyagok-
kal, például oldószerekkel és/vagy szilárd hordozóanyag-
gal adott esetben felületaktív adalék – például emulge-
álószer, diszpergálószer – jelenlétében és/vagy stabilizáló
és/vagy habzást gátló jelenlétében, valamint adott eset-
ben egyéb adalékok felhasználásával összekeverjük, illet-
ve összeőröljük.

Oldószerként előnyöse a víz használata; szilárd hor-
dozóanyagként ásványi őrmény, például kaolin, agyag-
ásvány, talkum, kréta, kvarc, nagyszuszteritászú kovasav,
alumínium-oxid, szilikátok használhatók. Granulátumok
alkalmas hordozóanyagai egyrészt a zúzott és frakcionált
ásványok, például kalcit, márvány, mészkő, másrészt
szerves alapú granulátumok, például fűrészpor, kókusz-
dióhéj, kukoricacsutka.

Emulgeálószerként nemionos és anionos vegyületek
használhatók, például poli(oxi-etilén)-zsírsav-észter, poli-
(oxi-etilén)-zsíralkohol-éter, így alkil-aril-poliglikol-éter,
alkil-szulfonát, alkil-szulfát, aril-szulfonát és fehérje-
hidrolizátumok.

Diszpergálószerként például felfeldolgozásból származó
szulfitszennylug vagy metil-cellulóz, habzást gátlóként
elágazó szénláncú, nagy szénatomszámú alkohol használ-
ható.

A tömény szerekből – amelyek általában 0,1–80 t%
hatóanyagot tartalmaznak, előnyösen 0,5–70 t% ható-
anyagtartalmúak – adott esetben vízzel való hígítással
tetszőleges koncentrációjú permetlevek vagy locsolósze-
rek állíthatók elő.

A szerek kijuttatása locsolással, permetezéssel, szórás-
sa' vagy porozással történhet.

A következő példák néhány szer összetételét mutat-
ják be.

a) Szuszpendálható por

25 tr.	(I) általános képletű hatóanyag (1. példa)
55 tr.	kaolin
10 tr.	kolloid kovasav
9 tr.	ligninszulfonát
1 tr.	nátrium-tetrapropilén-benzolszulfonát

b) *Szuszpendálható por*

- 80 t% (I) általános képletű hatóanyag (5. példa)
 8 t% kalcium-ligninszulfonát
 5 t% kolloid kovasav
 5 t% nátrium-szulfát
 2 t% nátrium-diizobutil-naftalinszulfonát

c) *Emulziókoncentrátum*

- 10 t% (I) általános képletű hatóanyag (V. tábl. 55. hatóá.)
 80 t% dimetil-szulfoxid
 10 t% emulgeátor [poli(oxi-fenilén)-fenol-éter]

A következő példák az (I) általános képletű hatóanyagok előállítását mutatják be.

1. példa

Ciklohexán-5'-spiro-3'-(3,5-diklór-fenil)-hidantoin

171 g (1 mól) 1-amino-ciklohexánkarbonsav-etil-észtert – készül 1-amino-ciklohexánkarbonsavnak sósavval és etanollal való észterezésével – feloldunk 500 ml éterben, majd jeges hűtés közben 15 perc alatt hozzáadjuk 188,5 g (1 mól) 3,5-diklór-fenil-izocianátnak 500 ml éterrel készült oldatát. A hozzáadás után az elegyet 30 percig szobahőmérsékleten keverjük, majd leszívjuk. A szűrőmaradékot 500 ml etanolban szuszpendáljuk és 10,1 g (0,1 mól) trietil-amin hozzáadása után 3 óra hosszattal visszafolyatás közben forraljuk. Ezután 2 liter jeges vízbe öntjük és a képződött csapadékot leszívjuk. Vízrel alaposan mossuk, majd szárítószekrényben szárítjuk. 280 g (89 %) cím szerinti vegyületet kapunk. Olvadáspontja etanolból átkristályosítva 210–211 °C.

2. példa

cisz-2-Metil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(3,5-diklór-fenil)-2'-tiohidantoin

11,5 g (0,5 mól) nátriumot 500 ml etanolban oldunk és az oldathoz 79 g (0,5 mól) cisz-1-amino-2-metil-ciklohexán-karbonsavat adunk. A kapott szuszpenzióhoz 30 perc alatt finoman porított 0,5 mól 3,5-diklór-fenil-izotiocianátot adunk. A víztiszta oldatot 3 óra hosszattal szobahőmérsékleten keverjük, majd 3 óra hosszattal visszafolyatás közben forraljuk. Ezután 2 liter jeges vízbe öntjük, a kivált csapadékot leszívjuk és vízzel alaposan mossuk. Szárítás után 140 g (82 %) cím szerinti vegyületet kapunk. Olvadáspontja etanolból átkristályosítva 237–239 °C.

3. példa

*cisz-4-Metil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(3,5-dibrom-fenil)-hidantoin*a) *cisz-4-Metil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2-nitro-fenil)-hidantoin*

18,2 g (0,1 mól) cisz-4-metil-ciklohexán-5'-spiro-hidantoin, 18 g (0,1 mól) 2-nitro-klór-benzolt és 41,4 g (0,3 mól) kálium-karbonátot 100 ml dimetil-formamidban oldunk, illetve szuszpendálunk és 5 óra hosszattal körülbelül 120 °C-on keverjük.

Ezután az elegyet jégre öntjük, a kivált csapadékot leszívjuk, vízzel alaposan mossuk és acetonitrilből átkristályosítjuk. Kitermelés: 15,5 g (51 %). Olvadáspontja: 227–229 °C.

b) *cisz-4-Metil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2-amino-fenil)-hidantoin*

15,2 g (0,05 mól) cisz-4-metil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2-nitro-fenil)-hidantoint 200 ml metanolban és 5 ml tömény sósavban oldunk, majd 4 g katalizátor (10 %-os palládiumszén) hozzáadása után legfeljebb 40 °C-on és

5 bar nyomáson hidrogénezzük. A hidrogénfelvétel befejeződése után a katalizátort kiszűrjük és az anyalúgot bepároljuk. A maradékot vízben felvesszük és nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal semlegesítjük. A képződött szilárd anyagot leszívjuk, vízzel mossuk és izopropanolból kristályosítjuk. Kitermelés 11,5 g (84 %). Olvadáspontja: 255–256 °C.

c) *cisz-4-Metil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2-amino-3,5-dibrom-fenil)-hidantoin*

10 27,33 g (0,1 mól) cisz-4-metil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2-amino-fenil)-hidantoint feloldunk 200 ml jégcetben. Ezután hozzácepegtetünk 30 perc alatt szobahőmérsékleten 32 g (0,2 mól) brómot 50 ml jégcetben oldva. Körülbelül 30 percig keverjük, 1 liter vízzel hígítjuk, a csapadékot leszívjuk, vízzel mossuk és acetonitrilből kristályosítjuk. Kitermelés 35,4 g (82 %). Olvadáspontja: 264–266 °C.

d) *cisz-4-Metil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(3,5-dibrom-fenil)-hidantoin*

20 21,6 g (0,05 mól) cisz-4-metil-5'-spiro-3'-(2-amino-3,5-dibrom-fenil)-hidantoint feloldunk 300 ml etanolban és 10 ml tömény kénsavban, majd felforraljuk. Az oldathoz körülbelül 20 perc alatt részletekben 3,8 g (0,055 mól) nátrium-nitritet adunk és további 1 óra hosszattal visszafolyatás közben keverjük. Lehűlés után 1 liter jeges vízzel hígítjuk, a képződött csapadékot leszívjuk, vízzel mossuk és acetonitrilből kristályosítjuk. Kitermelés 12,3 g (59 %). Olvadáspontja: 247–249 °C.

30 4. példa

*cisz-2-Etil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(3,5-dibrom-fenil)-hidantoin*a) *cisz-2-Etil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2,4-dinitro-fenil)-hidantoin*

35 39 g (0,2 mól) cisz-2-etil-ciklohexán-5'-spiro-hidantoint, 40,4 g (0,2 mól) 1-klór-2,4-dinitro-benzolt, 83 g (0,6 mól) kálium-karbonátot és 1 g tetrabutyl-ammónium-hidrogén-szulfátot 200 ml dimetil-szulfoxidban 6 óra hosszattal 10 °C-on keverünk. Ezután 500 ml vízzel hígítjuk, leszívjuk, vízzel és hideg metanollal mossuk, majd szárítjuk. Kitermelés 62,4 g (86 %). Olvadáspontja: 231–232 °C.

b) *cisz-2-Etil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2,4-diamino-fenil)-hidantoin*

45 36,2 g (0,1 mól) cisz-2-etil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2,4-dinitro-fenil)-hidantoint feloldunk 500 ml metanolban és 20 ml tömény sósavban. Az oldathoz 10 g katalizátort (10 %-os palládiumszén) adunk és 5 bar nyomáson legfeljebb 65 °C-on hidrogénezzük. Ezután a katalizátort kiszűrjük, az oldatot bepároljuk és vízben felvesszük. Nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal semlegesítjük, a kivált csapadékot leszívjuk, vízzel mossuk, és izopropanolból kristályosítjuk. Kitermelés 25,4 g (84 %). Olvadáspontja: 183–185 °C.

55 c) *cisz-2-Etil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2,4-diamino-3,5-dibrom-fenil)-hidantoin*

60 15 g (0,05 mól) cisz-2-etil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2,4-diamino-fenil)-hidantoint feloldunk 100 ml jégcetben. Az oldathoz szobahőmérsékleten 10 perc alatt hozzácepegtetünk 5,6 g (0,1 mól) brómnak 20 ml jégcettel készült oldatát. Az elegyet körülbelül 20 percig keverjük, majd hozzáadunk 300 ml jeges vizet, a szilárd anyagot leszívjuk, vízzel alaposan mossuk és vákuumban szárítjuk. Kitermelés 18 g (78,3 %).

65 Olvadáspontja: 263–265 °C.

d) *cisz-2-Etil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(3,5-dibróm-fenil)-hidantoin*

3,5 g (0,03 mól) izoamil-nitritnek 50 ml dimetil-formamiddal készült oldatát 55°C-ra melegítjük, majd ezen a hőmérsékleten hozzácsépegtetjük 1 óra alatt 6,9 g (0,015 mól) *cisz-2-etil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2,4-diamino-3,5-dibróm-fenil)-hidantoin*nak 20 ml dimetil-formamiddal készült oldatát. Ezután az elegy hőmérsékletét a nitrogén-gáz fejlődés befejeződéséig 70–80 °C-ra növeljük. Az elegyet vákuumban bepároljuk, és a sötét maradékot oszlopkromatográfiával kovasavgélen etil-acetáttal eluálva tisztítjuk. Kitermelés 3,9 g (59%). Olvadáspontja 213–215 °C.

5. példa

cisz-2-Metil-ciklohexán-5'-spiro-3'-(2,6-diklór-piridil-4)-hidantoin

192 g (1 mól) *cisz-2-metil-ciklohexán-5'-spiro-hidantoin*, 194 g (1 mól) 2,6-diklór-4-nitro-piridint, 207 g (1,5 mól) kálium-karbonátot és 3,4 g (0,01 mól) tetra-butil-ammonium-hidrogén-szulfátot szobahőmérsékleten 1000 ml dimetil-szulfoxidban oldunk, illetve szuszpendálunk. Ezután az elegyet körülbelül 16 óra hosszat 15–20 °C-on keverjük. Az elegyhez körülbelül 5000 ml jeges vizet adunk, a képződött csapadékot leszívjuk, vízzel alaposan mossuk és acetonnitrilből átkristályosítjuk. Kitermelés 250 g (79%). Olvadáspontja 227–229 °C.

6. példa

5-Metil-5-ciklopropil-4-[4-(2,6-diklór-piridil)]-hidantoin

3,1 g 5-metil-5-ciklopropil-hidantoin, 3,86 g 2,6-diklór-4-nitro-piridin és 5,6 g kálium-karbonát 10 ml dimetil-formamiddal készült szuszpenzióját 18 óra hosszat 20 °C-on keverjük, majd 100 ml vízhez adjuk. Harminc perces keverés után a képződött csapadékot leszívjuk és metilén-kloridban felvesszük. Szárítás és az oldószer eltávolítása után 3,2 g cím szerinti vegyületet kapunk. Olvadáspontja toluol és petroléter elegyből leválasztva

160 °C. Kitermelés 64%.

7. példa

5-Metil-5-ciklopropil-3-(3,5-dimetil-fenil)-hidantoin

- 5 0,8 g 1-(3,5-dimetil-fenil)-3-[2-(2-ciklopropil)-propán-sav-metil-észter]-karbamidnak 30 ml metanollal készült oldatához 0,3 g trietil-amint adunk és 12 óra hosszat visszafolyatás közben forraljuk. Az oldószer elpárologtatása után a maradékot petroléterrel eldörzsöljük és a kapott kristályos csapadékot leszívjuk. Kitermelés 0,6 g (85%). Olvadáspontja 121 °C.

8. példa

15 *5-(1-Propil-5-(1-metil-etil)-3-(3,5-diklór-fenil)-2-tio-hidantoin*

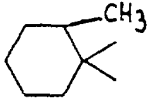
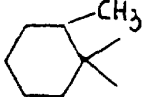
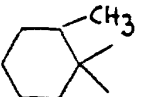
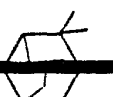
- 1,7 g 2-amino-2-(1-metil-etil)-pentánsav-metil-észternek 10 ml vízmentes tetrahydrofuránnal készült oldatához 20°C-on 2,0 g 3,5-diklór-fenil-izotiocianátnak 10 ml vízmentes tetrahydrofuránnal készült oldatát csépegtetjük, 4 óra hosszat 20°C-on keverjük, majd az oldószert elpárologtatjuk. A kapott maradékot diizopropil-éterből átkristályosítjuk. Kitermelés 1,6 g (46%). Olvadáspontja 160 °C.

- 25 Az előző példákban leírtakkal analóg módon eljárva állíthatjuk elő a II–V. táblázatokban felsorolt szubsztituenseket tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket.

- 30 Az I. táblázatban a (III) és (IV) általános képletű vegyületeket, a VI. táblázatban a (VI) általános képlet keretébe tartozó (XIV) általános képletű hidantoinokat, a VII. táblázatban a (VIII) általános képlet keretébe tartozó (XVa) általános képletű aminokarbonsav-hidrokloridokat, a VIII. táblázatban a (VIII) általános képlet keretébe tartozó (XVI) általános képletű aminokarbonsav-származékokat, a IX. táblázatban a (III) általános képlet keretébe tartozó (XVII) általános képletű vegyületeket álljuk meg.

A sztereokémiai hozzárendelést (*cisz*, illetve *transz*) Cahn-Ingold-Prelog szabályai szerint végeztük.

I. táblázat

Vegyület száma	A	W	X	Y	Z	Op. [°C]
1		0	Cl	Cl	C ₂ H ₅	178-179
2		0	Cl	Cl	H	195-197
3		0	CH ₃	CH ₃	H	186-188
4		0	Cl	Cl	H	163-164
5		0	H	CF ₃	C ₂ H ₅	131-132
6		0	H	CH ₃	C ₂ H ₅	135-136
7	 (2-cisz)	0	Cl	Cl	H	175-177
8	 (2-cisz)	0	Cl	Cl	C ₂ H ₅	188-189
9	 (2-cisz)	0	CH ₃	CH ₃	H	188-190
10		0	Cl	Cl	H	178-179
10		0	Cl	Cl	C ₂ H ₅	186-187
11	 2-d (cisz- -transz- keverék	0	Cl	Cl	H	172-174

II. táblázat

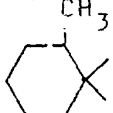
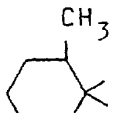
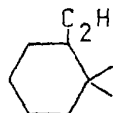
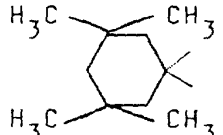
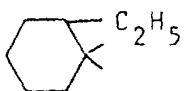
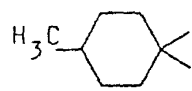
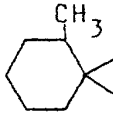
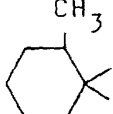
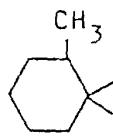
az (I) általános képletben Q jelentése -CH- csoport.

Vegyület száma	A	W	X	Y	Op. [°C]
1		O	CH ₃	CH ₃	224-226
2		S	Cl	Cl	225-227
3		O	H	CH ₃	198-199
4		O	H	CF ₃	222-223
5		O	Cl	Cl	134-135
6	 (2-cisz)	O	Cl	Cl	205-206
7	 (2-cisz)	O	CH ₃	CH ₃	202-203
8		O	Cl	Cl	258-263
9	 (4-cisz)	O	Cl	Cl	253-255
10	 2-d- (cisz-transz) keverék)	O	Cl	Cl	207-208
10	 (cisz)	O	Cl	Cl	216-218
11	 (transz)	O	Cl	Cl	219-220

III. táblázat

az (I) általános képletben Q jelentése -CH-csoport.

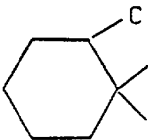
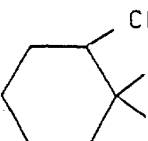
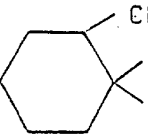
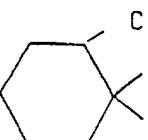
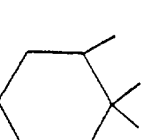
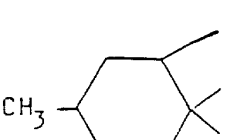
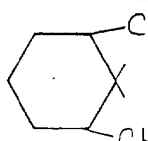
Vegyület
száma

	A		W	X	Y	Op. °C
1		(cisz)	0	Br	CH ₃	193-195
2		(cisz)	0	Cl	CH ₃	202-203
3		(cisz)	0	Cl	Cl	193-195
4			0	Cl	Cl	212-213
5		(cisz)	0	CH ₃	CH ₃	162-163
6			0	CH ₃	CH ₃	208-211
7		(transz)	0	Cl	Cl	188-189
8		(cisz)	0	OCH ₃	OCH ₃	177-179
9		(cisz)	0	CF ₃	CF ₃	179-181

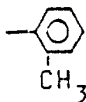
IV. táblázat

az (I) általános képletben W jelentése oxigén atom, Q jelentése nitrogén-atom

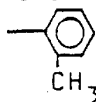
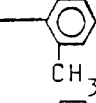
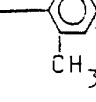
Vegyület
száma

	A	X	Y	Op. °C
1	 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (cisz)	C1	C1	216-218
2	 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (cisz)	C1	C1	190-191
3	 $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (cisz)	C1	C1	138-140
4	 C_2H_5 (cisz)	C1	C1	191-193
5	 $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (cisz) $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	C1	C1	125-127
6	 CH_3 Izomerkeverők	C1	C1	238-242
7	 CH_3 (cisz) CH_3	C1	C1	203-211

V. t á b l á z a t
az (I) általános képletben A jelentése (a) általános képletű csoport

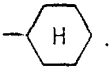
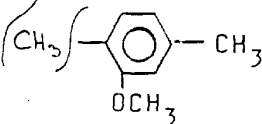
Vegyület száma	Q	W	X	Y	R ₄	R ₅	Op. [°C]
1	N	O	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	129
2	N	O	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	157-159
3	N	O	Cl	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉	167-170
4	N	O	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	91-93
5	N	O	Cl	Cl	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	76-81
6	N	O	Cl	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	97-103
7	N	O	Cl	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	190-194
8	N	O	Cl	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	167-170
9	N	O	Cl	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
10	N	O	Cl	Cl	CH ₃		161-163
11	N	O	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
12	N	O	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	133-138
13	N	O	Cl	Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉	105-112
14	N	O	Cl	Cl	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	
15	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	159-161
16	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	124
17	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	168
18	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	134-136
19	CH	S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	150
20	CH	O	Cl	Cl	CH ₃		145
21	CH	S	Cl	Cl	CH ₃		121
22	CH	S	CH ₃	CH ₃	CH ₃		175
23	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉	230

Vegyület
száma

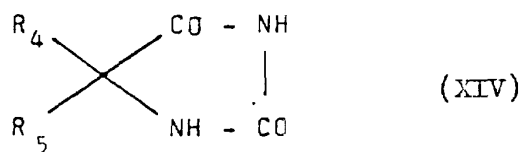
	Q	W	X	Y	R ₄	R ₅	Op. [°C]
24	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	153
25	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉	207
26	CH	O	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	140-145
27	CH	O	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	110
28	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	80
29	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	100
30	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	122
31	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	90
32	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	157
33	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	168
34	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	158
35	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	168
36	CH	O	Cl	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	136
37	CH	O	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
38	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	190
39	CH	S	Cl	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
40	CH	O	Cl	Cl	CH ₃		205
41	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃		
42	CH	S	Cl	Cl	CH ₃		
43	CH	O	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	210
44	CH	O	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
45	CH	S	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	amorf
46	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	

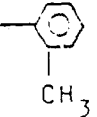
Vegyület
száma

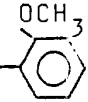
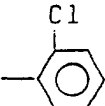
	Q	W	X	Y	R ₄	R ₅	Op. [°C]
47	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
48	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	
49	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
50	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
51	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	144
52	CH	O	Cl	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
53	CH	O	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
54	CH	S	Cl	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
55	CH	O	Cl	Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉	130
56	CH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	s-C ₄ H ₉	
57	CH	S	Cl	Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉	142
58	CH	O	Cl	Cl	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	
59	CH	O	CF ₃	CF ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	124
60	CH	O	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	129-130
61	CH	O	Br	Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇	140
62	CH	O	Cl	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	120
63	CH	O	Br	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	135
64	CH	S	OCH ₃	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
65	CH	O	Cl	Br	C ₂ H ₅		
66	N	S	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	
67	N	O	OCH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
68	CH	O	CF ₃	Cl	CH ₃		
69	CH	S	Cl	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
70	N	S	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
71	CH	S	Cl	Cl		C ₆ H ₅	146

Vegyület száma	Q	W	X	Y	R ₄	R ₅	Op. [°C]
72	CH	S	C1	C1	CH ₃	CH ₂ -O-CH ₃	164
3	CH	O	C1	C1	CH ₃	CH ₂ -O-CH ₃	134
74	CH	O	C1	C1	CH ₃		185
75	CH	O	C1	C1	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	140
76	CH	O	C1	C1	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅	142
77	N	O	C1	C1	C ₆ H ₅		137-140
78	N	O	C1	C1			228-233
79	N	O	C1	C1	CH ₃	-CH-O-CH ₃	156-158
80	N	O	C1	C1	CH ₃		148-155
81	N	O	C1	C1			195-199
82	N	O	C1	C1	CH ₃	-CH ₂ -O-C ₆ H ₅	128-135

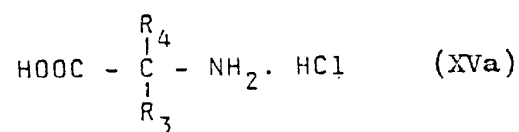
VI. táblázat

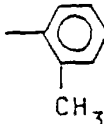
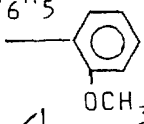


Vegyület száma	R ₄	R ₅	Op. [°C]
1	i-C ₃ H ₇	CH ₃	176 - 177
2	t-C ₄ H ₉	CH ₃	220
3		CH ₃	149 - 150
4	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂	CH ₃	117
5	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	188
6	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	210 - 212
7	n-C ₄ H ₉	CH ₃	105 - 106
8	C ₆ H ₅	CH ₃	200
9	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	300
10	C ₃ H ₇	CH ₃	124-126
11	i-C ₄ H ₉	CH ₃	147
12	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
13	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	
14	s-C ₄ H ₉	CH ₃	179-189
15		CH ₃	158

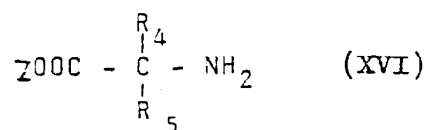
Vegyület száma	191 208		Op. [°C]
	R ₄	R ₅	
16			199-200
17	CH ₂ -O-CH ₃	CH ₃	170-173
18		-C ₆ H ₅	214
19	CH ₃		226-228
20	C ₆ H ₅		> 250

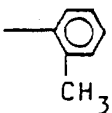
VIII. táblázat



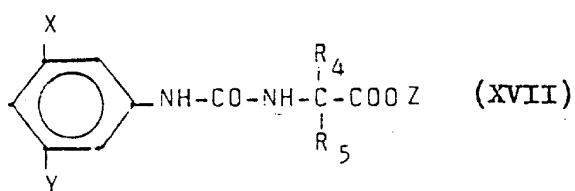
Vegyület száma	R ₄	R ₅	Op. [°C]
1	t-C ₄ H ₉	CH ₃	250
2	i-C ₃ H ₇	CH ₃	250
3		CH ₃	ca. 255
4	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂	CH ₃	250
5	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	i-C ₃ H ₇	ca. 230
6	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
7	n-C ₄ H ₉	CH ₃	230
8	C ₆ H ₅	CH ₃	> 250
9	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	> 250
10		CH ₃	amorf
11	C ₃ H ₇	CH ₃	215
12	i-C ₄ H ₉	CH ₃	
13	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
14	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	
15	s-C ₄ H ₉	CH ₃	
16		C ₆ H ₅	240
17	CH ₃		> 220
18		 OCH ₃	> 250

VIII. táblázat

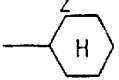


Vegyület száma	R ₄	R ₅	Z	Fizikai jellemzők Op. [°C]
1	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	Fp. 69-70°C/ 21 mbar
2	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	
3		CH ₃	CH ₃	
4	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂	CH ₃	CH ₃	
5	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	
6	n-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	
7	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	
8	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	
9		CH ₃	CH ₃	
10	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	
11	i-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
12	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	
13	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₅	
14	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
15	i-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	
16	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	
17	s-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	
18	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	
19	CH ₃	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₈ -OCH ₃	
20	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₄ -OC ₂ H ₅	

IX. táblázat



Vegyület száma	X	Y	R ₄	R ₅	Z	Op. [°C]
1	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	172
2	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	178
3	Cl	Cl	CH ₃		CH ₃	168
4	Cl	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₃	194
5	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	145
6	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂	H	amorf
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	182
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃		CH ₃	161
9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₃	206
10	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	155-158
11	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	85-90
12	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	144
13	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	
14	Cl	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	138-140
15	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	134
16	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂	H	
17	Cl	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	180
18	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	185
19	Cl	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	200
20	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	
21	Cl	Cl	CH ₃		C ₂ H ₅	223
22	CH ₃	CH ₃	CH ₃		H	205

Vegyület száma	X	Y	R ₄	R ₅	Z	Op. / °C
23	Cl	Cl	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H	75-80
24	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H	
25	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
26	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
27	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH ₃	
28	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH ₃	
29	Cl	Cl	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	185
30	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	
31	Cl	Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉	CH ₃	174-176
32	CH ₃	CH ₃	CH ₃	s-C ₄ H ₉	CH ₃	
33	Cl	Cl	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	CH ₃	
34	CF ₃	CF ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	160
35	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	160
36	Br	Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	190
37	CH ₃	Cl	CH ₃		C ₂ H ₄ -OCH ₃	
38	CH ₃	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	
39	Cl	OCH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₈ -OCH ₃	
40	Cl	CF ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅	
41	Cl	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	165
42	Br	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	172
43	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	CH ₃	123
44	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ -O-CH ₃	CH ₃	145-148
45	Cl	Cl	CH ₃		CH ₃	200-205
46	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	C ₂ H ₅	130
47	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	C ₂ H ₅	140

Vegyület száma	X	Y	R ₄	R ₅	Z	Op. °C
48	Cl	Cl	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	140
49	Cl	Cl	CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	180
50	Cl	Cl	CH ₃		H	167
51	CH ₃	CH ₃	CH ₃		H	159
52	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	185
53	Cl	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	188
54	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	145-147

Az (I) általános képletű hidantoin-származékokat tartalmazó szerek hatását különböző gyomnövényeken vizsgáltuk. A hatóanyagok felhasznált mennyisége hektáronként 4,0, 2,0 vagy 0,5 kg volt.

A gyomnövények a következők voltak (zárójelben az alkalmazott rövidítésük).

Avena fatua (AVFAT)

Amaranthus retroflexus (ALOMY)

Echinochloa crus-galli (ECHCG)

Sinapis alba (SINAP)

Lycopersicum esculentum (LYCOP).

A növények magvait cserepekben 2 cm mélyre vetették el és a vetés után közvetlenül a talaj felületére permetezték az a) példa szerinti szuszpendálható porból hektáronként 800 liter vízzel való hígítással készült permetlevet, majd a növényeket növényházba helyezték. A kiértékelést a kezelés után 3 héttel végeztük kezeletlen

kontrollal összehasonlítva, a százalékos hatást határoztuk meg és az értékelést 9 jegyű skála alapján [Nachr. Blatt dt. Pflanzenschutzdienst Braunschweig 16. 92–94 (1964)] adjuk meg: 1 100%-os hatást 9 0%-os hatást jelent.

A 19 58 183. számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali irat 15. példájában leírt 3-(3',5'-diklór-fenil)-5,5-dimetil-imidazolidin-2,4-diont tartalmazó szerrel 2 kg/ha mennyiségben kikelés előtt végzett kezelés a következő – összehasonlításhoz szolgáló – eredményeket mutatta:

ALOMY	5
ECHCG	5
AVFAT	5
SINAP	9

A hatástani vizsgálatok eredményeit a X. táblázatban ismertetjük.

X. Táblázat

A hatóanyag száma	AVFAT	ALOMY	ECHCG	SINAP	LYCOP	Adag (kg/ha)
Példa						
1.	—	—	1	—	—	0,5
2.	—	2	—	—	2	4,0
5.	—	1	1	—	—	4,0
II. táblázat						
1.	—	—	3	—	—	4,0
2.	—	2	2	—	—	4,0
5.	2	2	—	—	1	0,5
6.	—	—	1	—	—	0,5
7.	—	—	1	—	—	0,5
8.	—	—	2	—	—	0,5
10.	—	1	—	—	—	4,0
III. táblázat						
1.	—	2	2	—	—	4,0
2.	—	1	1	—	—	4,0
3.	—	—	3	—	—	4,0
5.	—	1	1	—	—	4,0
6.	—	—	2	—	1	4,0
7.	—	—	4	—	—	4,0
8.	—	1	1	—	—	4,0
9.	—	—	2	—	2	4,0
IV. táblázat						
2.	—	5	—	—	—	4,0
3.	—	1	1	—	—	4,0
4.	—	2	2	—	—	4,0
6.	—	2	2	—	—	4,0
7.	—	—	2	—	—	4,0
Példa						
6.	2	2	—	—	—	4,0
7.	2	2	—	—	—	4,0
8.	—	3	3	—	—	2,0
V. táblázat						
1.	—	1	—	—	—	2,0
2.	—	—	1	—	1	2,0
4.	—	1	1	—	—	2,0
5.	—	—	3	—	—	4,0
6.	—	2	2	2	2	2,0
10.	—	—	2	—	2	4,0
12.	—	3	—	—	3	2,0
13.	—	—	—	—	2	4,0
15.	2	2	2	—	2	4,0
16.	—	—	1	—	—	2,0
17.	1	1	1	—	1	4,0
18.	2	—	2	—	—	2,0
19.	—	—	1	—	—	4,0
20.	—	—	—	—	1	0,5
21.	—	1	1	—	1	4,0
22.	—	—	1	—	—	4,0

X. Táblázat (folytatása)

A hatóanyag száma	AVFAT	ALOMY	ECHCG	SINAP	LYCOP	Adag (kg/ha)
23.	—	3	3	—	—	4,0
25.	—	2	—	—	—	2,0
26.	—	—	2	—	—	0,5
27.	—	—	2	—	—	4,0
28.	—	—	3	—	—	4,0
29.	—	—	4	—	—	4,0
30.	—	—	3	—	—	4,0
32.	—	—	2	—	2	2,0
33.	—	—	3	—	3	2,0
38.	—	—	5	—	—	4,0
43.	—	—	2	—	2	4,0
45.	—	—	3	—	—	2,0
51.	—	3	3	—	3	2,0
55.	—	2	2	—	2	2,0
57.	—	—	2	—	—	2,0
59.	—	—	2	—	—	2,0
61.	—	—	2	—	2	2,0
62.	—	—	1	—	1	4,0
63.	—	—	1	—	—	2,0
72.	—	2	2	—	—	4,0
73.	—	—	2	—	—	4,0
78.	—	—	4	—	—	4,0
80.	—	—	4	—	—	4,0
81.	—	1	1	—	—	2,0

(ECH. 0,5:100%)

Szabadalmi igénypontok

1. Gyomirtószer azzal *jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,0005–80 t% (I) általános képletű hidantoin-származékot tartalmaz – a képletben

A (II) általános képletű, 5–6 szénatomos cikloalkilidén-csoportot vagy (a) általános képletű csoportot;

Q CH-csoportot vagy nitrogénatomot;

R₁ hidrogénatomot;

R₂ és R₃ egymástól függetlenül hidrogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot vagy 3–4 szénatomos alkenilcsoportot;

R₄ és R₅ egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 3–4 szénatomos alkenilcsoportot vagy 3–6 szénatomos cikloalkilcsoportot jelent,

R₅ fenilcsoportot, (1–2 szénatomos alkoxi) – (1–2 szénatomos alkil)-csoportot vagy 1–2 szénatomos alkilcsoporttal, 1–2 szénatomos alkoxicsoporttal mono-vagy diszubsztituált fenilcsoportot is jelent;

W jelentése oxigénatom vagy – ha Q CH-csoport – kénatom is;

X és Y egymástól függetlenül halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 1–4 szénatomos alkoxicsoportot vagy trifluor-metil-csoportot jelent, de X hidrogénatomot is jelenthet,

a 3-(3',5'-diklór-fenil)-5,5-dimetil-imidazolidin-2,4-dion kivételével – szilárd vagy folyékony hordozó-, illetve hígítóanyag – előnyösen természetes vagy mesterséges ásványi örlemény, alifás, aromás vagy ciklusos szénhidrogén, vfz. ásványolajfrakció – és felületaktív adalék – előnyösen ionos vagy nemionos diszpergáló-, emulgeáló-,

22

nedvesítőszer – legalább egyikével együtt. (Elsőbbsége: 1983. 04. 07).

2. Az 1. igénypont szerinti gyomirtószer azzal *jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű hidantoin-származékot tartalmaz, amelynek képletében

A (II) általános képletű, 5–6 szénatomos cikloalkilidén-csoportot,

Q CH-csoportot,

R₁ hidrogénatomot,

R₂ és R₃ egymástól függetlenül hidrogénatomot, 1–3 szénatomos alkilcsoportot vagy alilcsoportot, oxigén- vagy kénatomot,

W egymástól függetlenül klór- vagy brómatomot, metil-, metoxi- vagy trifluor-metil-csoportot jelent, és X hidrogénatomot is jelenthet.

(Elsőbbsége: 1982. 04. 08.)

3. Az 1. igénypont szerinti gyomirtószer azzal *jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű hidantoin-származékot tartalmaz, amelynek képletében

A (a) általános képletű csoport;

Q nitrogénatomot vagy CH-csoportot,

R₄ és R₅ egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkil-, 3–4 szénatomos alkenil- vagy 3–6 szénatomos cikloalkilcsoportot,

W oxigénatomot vagy – ha Q CH-csoport – kénatomot is,

X és Y egymástól függetlenül klór- vagy brómatomot, metil-, metoxi- vagy trifluor-metil-csoportot jelent és X hidrogénatomot is jelenthet.

(Elsőbbsége: 1982. 10. 16.)

4. Az 1. igénypont szerinti gyomirtószer azzal *jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű hidantoin-származékot tartalmaz, amelynek képletében

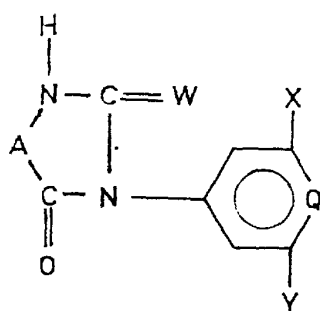
A (II) általános képletű, 5–6 szénatomos ciklo-

65

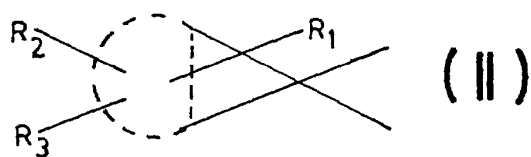
	alkilidén-csoportot,	W	oxigénatomot,
Q	nitrogénatomot,	X és Y	egymástól függetlenül klór- vagy brómatomot,
R ₁	hidrogénatomot,		metil-, metoxi- vagy trifluor-metil-csoportot
R ₂ és R ₃	egymástól függetlenül hidrogénatomot, 1–3		jelent, és X hidrogénatomot is jelenthet.
	szénatomos alkilcsoportot vagy allilcsoportot,	5	(Elsőbbsége: 1983. 01. 14.)

3 db. ábra

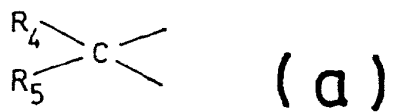
Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Megjelent a Műszaki Könyvkiadó gondozásában
UNIPROP Reklám Kiszövetkezet – 58/88



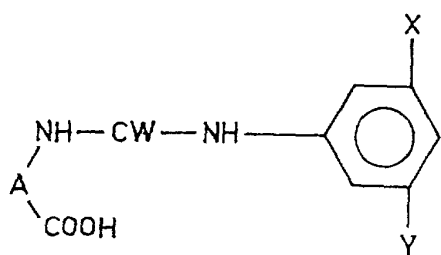
(I)



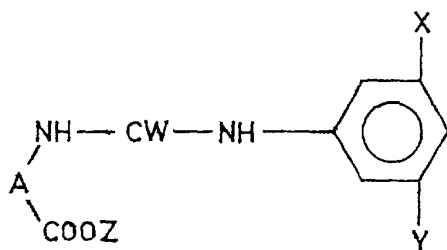
(II)



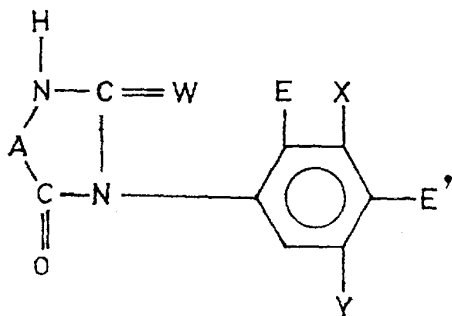
(a)



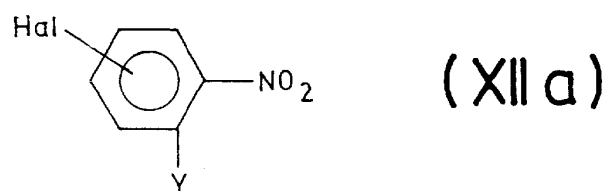
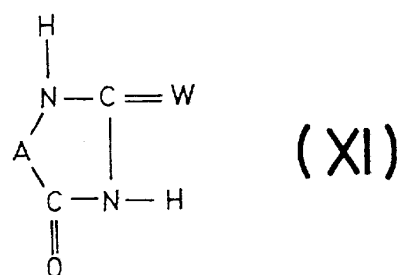
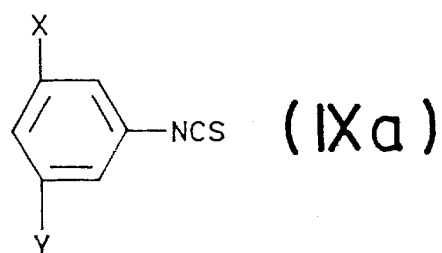
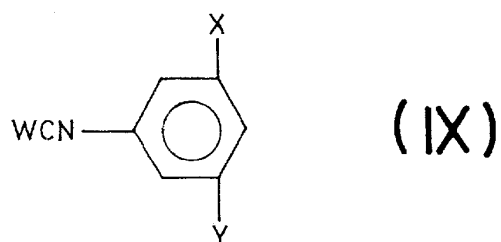
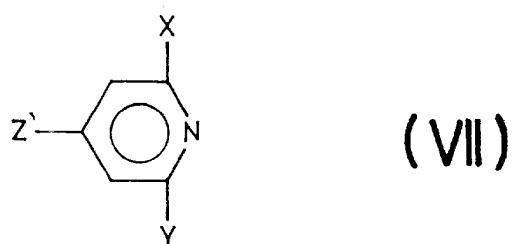
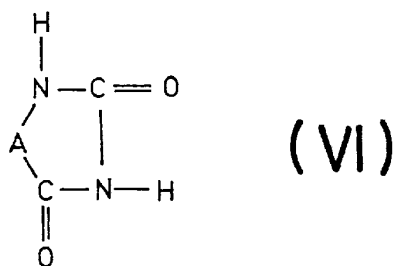
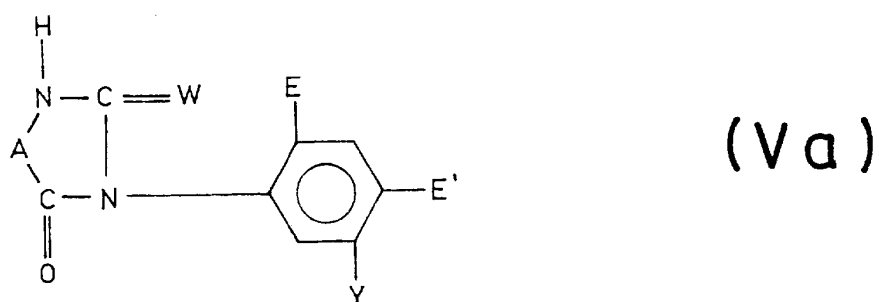
(III)

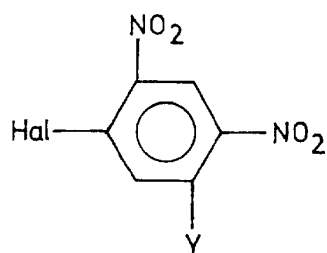


(IV)

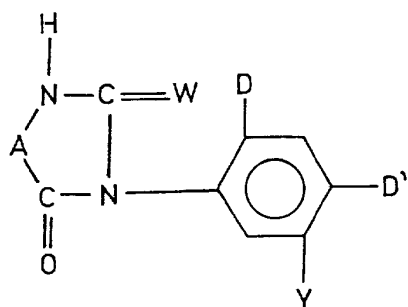


(V)

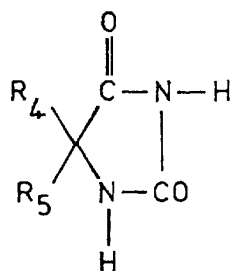




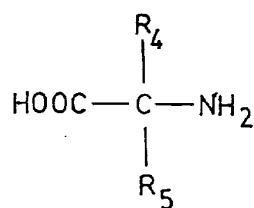
(XIIb)



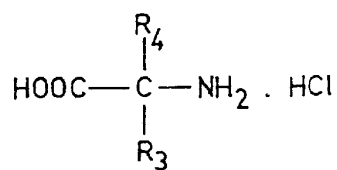
(XIII)



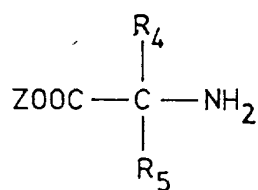
(XIV)



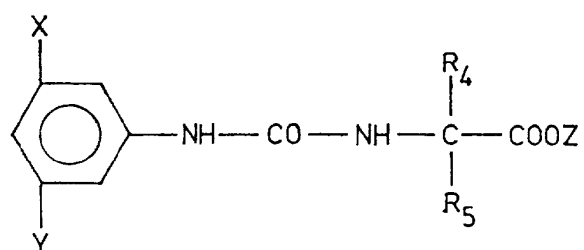
(XV)



(XVa)



(XVI)



(XVII)