

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

196761

B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

C 07 D 231/38
A 01 N 43/56

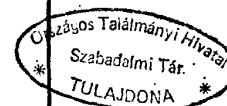
A bejelentés napja: (22) 86. 06. 06. (21) 2411/86.

12202

A bejelentés elsőbbsége: (33) DE
(32) 85. 06. 07.
(31) P 35 20 331.5

A közzététel napja: (41)(42) 87. 05. 28.

Megjelent: (45) 1989. 09. 04.



Feltaláló(k): (72)

dr. GEHRING Reinhold, dr. STETTER Jörg, Wuppertal,
dr. SCHALLNER Otto, Monheim, dr. SANTEL Hans-Joachim,
Leverkusen, dr. R. SCHIMDT Robert, dr. LÜRSSEN Klaus,
Bergisch-Gladbach, DE

Szabadalmas: (71)

BAYER AG., Leverkusen, DE

(54)

Hatóanyagként új 1-aryl-5-alkoxi-imino-alkil-amino pirazolokat
tartalmazó herbicid és növényi növekedés szabályozó
készítmények és eljárás az új vegyületek előállítására

(57)KIVONAT

A találmány tárgya herbicid és növényi növekedést
szabályozó készítmény, amely hatóanyagként egy (I)
általános képletű 1-aryl-5-alkoxi-imino-alkil-amino-
pirazolt tartalmaz, valamint eljárás az (I) általános
képletű új 1-aryl-5-alkoxi-imino-alkil-amino-pirazolok
előállítására — a képletben

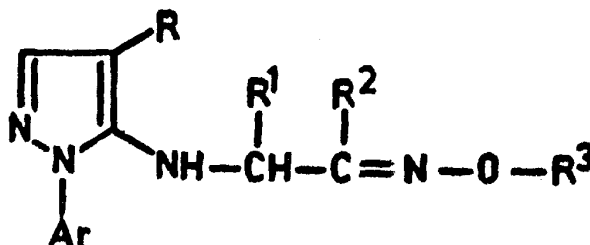
R jelentése ciano-csoport,

R¹ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R² jelentése hidrogénatom.

R³ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,

Ar jelentése halogénatommal kétszer vagy három-
szor szubsztituált fenil- vagy halogén-alkilcsoporttal
és halogénatommal helyettesített fenilcsoport,
tartalmaz a szokásos szilárd hordozókkal, előnyösen
kőliszttel, homokkal vagy folyékony hordozóanya-
gokkal, előnyösen szerves oldószerrel, vízzel és adott
esetben anionos vagy nemionos felületaktív anyagok-
kal összekeverve.



(I)

A találmány tárgya eljárás új 1-aril-5-alkoxi-imino-alkil-amino-pirazolok előállítására és a vegyületeket tartalmazó herbicid és növényi növekedésszabályozó készítmények.

Ismeretes, hogy bizonyos 1-aril-5-amino-pirazolok, például a 4-ciano-5-propionamido-1-(2,3,4-triklórfenil)-pirazol herbicid tulajdonságokkal rendelkezik (32.26.513. számú NSZK-beli közrebocsátási irat).

Ezen ismert vegyületek herbicid hatása azonban, valamint a fontos haszonnövények tűrőképessége ezekkel a vegyületekkel szemben nem mindig teljesen kielégítő valamennyi felhasználási területen.

Az ismert vegyületek növényi növekedésszabályozó hatásáról semmi sem volt ismert.

Új (I) általános képletű 1-aril-5-alkoxi-imino-alkil-amino-pirazolokat állítunk elő – ahol

R jelentése ciano- vagy nitrocsoport,

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R² jelentése hidrogénatom,

R³ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport és

Ar jelentése halogénatommal 1–3-szor, halogén-1–4 szénatomos alkilcsoporttal, halogén-1–4 szénatomos alkoxicsoporttal szubsztituált fenilcsoport, vagy halogénatommal két-háromszor és S(O)_n R₆ általános képletű csoporttal egyszer helyettesített fenilcsoport – ahol n értéke 0 és R⁶ jelentése trifluor-metilcsoport, vagy halogénatommal kétszer helyettesített 2-piridilcsoport –.

Azt találtuk továbbá, hogy az (I) általános képletű 1-aril-5-alkoxi-imino-alkil-amino-pirazolokat – ahol

R jelentése ciano- vagy nitrocsoport,

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R² jelentése hidrogénatom,

R³ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, és

Ar jelentése halogénatommal 1–3-szor, halogén-1–4 szénatomos alkilcsoporttal, halogén-1–4 szénatomos alkoxicsoporttal szubsztituált fenilcsoport, vagy halogénatommal két-háromszor és S(O)_n R₆ általános képletű csoporttal egyszer helyettesített fenilcsoport – ahol n értéke 0 és R⁶ jelentése trifluor-metilcsoport, vagy halogénatommal kétszer helyettesített 2-piridilcsoport – úgy állíthatjuk elő, hogyha

– egy (II) általános képletű 5-amino-1-aril-pirazolt, ahol R és Ar jelentése a fenti, (III) általános képletű alkoxi-imino-alkil-halogeniddel, ahol R¹, R² és R³ jelentése a fenti, Hal jelentése halogénatom, adott esetben hígítószer és adott esetben savmegkötőszer jelenlétében reagáltatunk.

Az új (I) általános képletű 1-aril-5-alkoxi-imino-alkil-amino-pirazolok herbicid, különösen szelektív herbicid és növényi növekedésszabályozó tulajdonságokkal rendelkeznek.

Meglepő módon a találmány szerint előállított (I) általános képletű 1-aril-5-alkoxi-imino-alkil-amino-pirazolok lényegesen jobb herbicid hatást mutatnak, a problémát okozó gyomok ellen, és ugyanakkor jelentősen jobb szelektivitást mutatnak fontos haszonnövényekkel szemben, mint a technika állásából ismert 1-aril-5-amino-pirazolok, például 4-ciano-5-propionamido-1-(2,3,4-triklórfenil)-pirazol, amelyek kémiai és hatástanilag köztes vegyületek. Meglepő módon az (I) általános képletű vegyületek

növényi növekedést szabályozó hatást is mutatnak.

Az (I) általános képletben előnyösen R¹ jelentése metilcsoport, R² jelentése hidrogénatom, R³ jelentése metilcsoport és Ar jelentése halogénatommal 2–3-szorosan vagy halogén(1–4 szénatomos alkil)-csoporttal és halogénatommal szubsztituált fenilcsoport, ahol a szubsztituens lehet klór- vagy trifluormetóxi-, trifluormetil-, trifluormetil-tio-csoport.

Ha például 5-amino-4-ciano-1-(2,6-diklórs-4-trifluor-metil-fenil)-pirazolt és 2 bróm-1-metoxi-imino-propánt használunk kiindulási anyagként, akkor a találmány szerinti eljárás lefolyását az 1. reakcióvázlat mutatja be.

A találmány szerinti eljárásnál kiindulási anyagként (II) általános képletű 5-amino-1-aril-pirazolokat használunk, ahol a képletben R és Ar előnyös jelentéseit az (I) általános képletű vegyületekkel kapcsolatosan már megadtuk.

A (II) általános képletű 5-amino-1-aril-pirazolok részben ismertek (például 26.034. és 53.678., 34.945. számú európai szabadalmi leírások és a 3.226.496. vagy 3.408.727. számú NSZK-beli közrebocsátási iratok), részben a saját, még nem nyilvánosságra hozott 3.423.101., 3.402.308. és 3.420.985. számú szabadalmi bejelentéseinknek is tárgyát képezik.

A (II) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, ahol R jelentése cianocsoport vagy adott esetben szubsztituált heterociklusos csoport, hogy egy (VI) általános képletű arilhidrazint, ahol Ar jelentése a fenti, (VIIa) általános képletű akrilnitril-származékkal, ahol R' ciano- vagy adott esetben szubsztituált heterociklusos csoport, Z jelentése halogénatom, hidrox-, alkoxi- vagy dialkilaminocsoport, egy első lépésben adott esetben hígítószer, például jéget vagy etanol jelenlétében adott esetben reakciós segédanyag, például nátriumacetát jelenlétében –20 és +20 °C közötti hőmérsékleten (VIII) általános képletű arilhidrazin-származékká reagáltatunk, ahol Ar és R' jelentése a fenti, és a (VIII) általános képletű közbenső termékeket egy második lépésben adott esetben hígítószer, például etilén-glikol-monoetiléter és adott esetben savanyú katalizátor, például kén- vagy foszforsav jelenlétében +50 és +150 °C közötti hőmérsékleten ciklizálunk.

A reakciót közvetlenül egy reakciólépésben a (VIII) általános képletű közbenső termékek izolálása nélkül is, adott esetben hígítószer, például etilén-glikol-monoetiléter vagy etanol jelenlétében +50 és +150 °C közötti hőmérsékleten is végrehajthatjuk.

Az R helyén nitrocsoportot tartalmazó (II) általános képletű vegyületeket úgy kapjuk, hogyha egy (VI) általános képletű arilhidrazint, ahol Ar jelentése a fenti, (VIIb) általános képletű 2-halogén-akril-nitrillel, ahol Hal jelentése halogénatom, különösen klór- vagy brómatom, a fent leírt módon kettő vagy egy lépcsős reakcióban a 4-es helyzetben szubsztituáltan (IX) általános képletű 5-amino-pirazolokká reagáltatunk, ahol Ar jelentése a fenti, és ezeket egy nitrálószerrel, például salétromsavval adott esetben hígítószerrel, például jéget és adott esetben reakciós segédanyag, például acetanhidrid jelenlétében –20 és +50 °C közötti hőmérsékleten a pirazol-gyűrű 4-es helyzetében nitráljuk.

Adott esetben előnyös lehet a pirazol-gyűrű 5-ös helyzetében levő aminocsoportját a nitrálási reakció

előtt védőcsoporttal, például acilezés révén védeni, majd a védőcsoportot a nitrálás után például vizes az alkoholos bázis segítségével történő elszappanosítással lehasítani.

A találmány szerinti eljárásához kiindulási anyagként még (III) általános képletű alkoxi-imino-alkil-halogenideket is használunk. R^1 , R^2 és R^3 előnyös jelentéseit már megadtuk az (I) általános képletű anyagokkal kapcsolatosan.

A (III) általános képletű alkoxi-imino-alkilhalogenidek ismert (például a 2.922.759. számú NSZK-beli közrebocsátási iratból vagy a 4.337.268. számú USA-beli szabadalmi leírásból), vagy ismert eljárással egyszerű analóg módon előállíthatók.

A (VI) általános képletű arilhidrazinok szintén ismertek (például a 4.127.575., 3.609.158. számú USA-beli szabadalmi leírásokból, a 2.558.399. számú NSZK-beli közrebocsátási iratból és a J. Chem. Soc. C, 167–174 [1971] c. irodalmi hely alapján), vagy analóg módon ismert eljárással előállíthatók (például Houben-Weyl: methoden der organischen Chemie, X/2. kötet, 203. oldal, Thieme Verlag, Stuttgart, [1977]), mégpedig úgy, hogy egy (X) általános képletű vegyületet, ahol Ar jelentése a fenti, nátrium-nitráttal reagáltatunk sav, például kénsav jelenlétében, majd ön(II)-kloriddal szintén sav, például sósav jelenlétében -20 és $+80$ °C közötti hőmérsékleten, vagy egy (XI) általános képletű vegyületet, ahol Ar jelentése a fenti és Hal² jelentése halogén-, különösen fluor-, klór- vagy brómatom, hidrazin-hidráttal adott esetben hígítószer, például piridin vagy dioxán jelenlétében $0-150$ °C közötti hőmérsékleten reagáltatunk.

A (VIIa) általános képletű akrilnitril-származékok, a (VIIa) általános képletű 2-halogén-arilnitrilek, a (X) általános képletű vegyületek és a (XI) általános képletű vegyületek a szerves kémiában ismert vegyületek.

A találmány szerinti eljárásához hígítószerként inert szerves oldószereket használhatunk.

Ide tartoznak különösen az alifás vagy aromás, adott esetben halogénezett szénhidrogének, például benzil, benzol, toluol, xilol, klórbenzol, petroléter, ciklohexán, hexán, diklórmétán, kloroform, széntetraklorid, éterek, például dietiléter, dioxán, tetrahidrofuran vagy etiléniglikoldimetil- vagy -dietiléter, ketonok, például aceton vagy butanon, nitrilek, például dimetilformamid, dimetilacetamid, N-metilformamid, N-metil-pirrolidon vagy hecametil-foszforsavamid, észterek, például ecetsavetilészter vagy szulfoxidok, például dimetilszulfoxid.

A találmány szerinti eljárást adott esetben megfelelő savmegkötő szer jelenlétében hajtjuk végre.

Ilyenek lehetnek a szokásos szerves vagy szerves bázisok. Ide tartoznak például az alkálifém-hidroxidok, például nátrium- vagy káliumhidroxid, alkálifémkarbonátok, például nátrium-, kálium- vagy nátriumhidrogénkarbonát, valamint tercieraminok, például trietilamin, N,N-dimetilanilin, piridin, N,N-dimetilamino-piridin, diazabiciklooktán (DABCO), diazabiciklononén (DBN) vagy diazabicikloundecén (DBU).

A reakció-hőmérsékletet a találmány szerinti eljárásnál tág határokon belül változtathatjuk. Általában 0 és 150 °C, előnyösen 20 és 120 °C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A találmány szerinti eljárásához 1 mól (II) általános képletű 5-amino-1-aril-pirazolra általában $1-10$ mól, előnyösen $1-5$ mól (III) általános képletű alkoxi-imino-alkil-halogenidet adott esetben $1-5$ mól, előnyösen $1-2,5$ mól savmegkötő szerrel használunk.

A reakció lefolytatása, a feldolgozás és az (I) általános képletű termékek izolálása ismert módon történik.

A találmány szerinti hatóanyagok lombhullató szereként, föld feletti részeket elpusztító szerként, gyomirtó szerként, és különösen gyomirtó szerként használhatók. Gyomon a legszélesebb értelemben valamennyi növényt értünk, amely nem kívánt helyen nő. A találmány szerinti készítmények totális vagy szelektív herbicidként hatnak és a hatás természete a felhasznált mennyiségtől függ.

A találmány szerinti hatóanyagokat például a következő növényeknél használhatjuk:

Kétszikű gyomnövények:

Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea,

Kétszikű kultúrák:

Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Egyszikű gyomnövények:

Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenochloa, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Egyszikű kultúrák:

Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

A találmány szerinti szerek alkalmazhatósága azonban nem korlátozódik a fenti kultúrákra, hanem egyéb növényekre is kiterjed.

A találmány szerinti szerek – hatóanyag-koncentrációjuktól függően – totál herbicidként alkalmazhatók például ipari területeken, vasúti sínek mentén, utakon és tereken növény gaz pusztítására. A szerek továbbá erdőkben, díszcserjék, gyümölcs-, szőlő-, citrom-, dió-, banán-, kávé-, tea-, gumi-, olajfa-, kakaó- és komló-kultúrákban, valamint nem élő kultúrákban szelektív gyomirtószerként alkalmazhatók.

Az (I) általános képletű vegyületeket sikeresen alkalmazhatjuk egyszikű és kétszikű kultúrákban egyszikű és kétszikű gyomok irtására, például búzában és gyapotban.

Mivel a vegyületek a növények metabolizmusába is beavatkoznak, növényi növekedésszabályozóként is alkalmazhatók.

A növényi növekedést szabályozó anyagok hatásmechanizmusáról ma annyit tudunk, hogy egy hatóanyag egy vagy több hatást fejthet ki a növényekre. A hatóanyagok különböző hatásai lényegében a mag fejlődési stádiumára vagy a növény fejlődési stádiumára

mára vonatkoztatott alkalmazási időponttól, valamint a hatóanyag mennyiségétől és az alkalmazás módjától függenek. A cél minden esetben az, hogy a hatóanyagok a növényi növekedést a kívánt módon befolyásolják.

A növényi növekedést szabályozó anyagok segítségével például a növények vegetatív növekedése gátolható. A vegetatív növekedés gátlása például fűveknél népgazdasági jelentőséggel bír, mert ilyen módon sportlétesítményekben, parkokban, díszkertekben és útszéli, repülőtereken vagy gyümölcsösökben a fűnyírás gyakorisága csökkenthető, bokrok és cserjék növekedésének gátlása továbbá az országutak szélén és távvezetékek közelében kívánatos.

A növényi növekedést szabályozó anyagokat a gabona hosszirányú növekedésének gátlására is alkalmazták, a rövidebb szárú gabona aratás előtt nem „fekszik el”. Azonkívül a gabonaszár megerősödik, ami szintén növeli állóképességét. A szár rövidülés és megerősödés nagyobb trágyamennyiség felhasználását teszi lehetővé, ezáltal a gabonahozam – a dőlés veszélye nélkül – nő.

A vegetatív növekedés gátlása sok kultúrnövény esetén sűrűbb palántázást és ezzel a talajfelületre vonatkoztatva nagyobb termést tesz lehetővé. A kisebb növények előnye, hogy a haszonnövény-kultúra könnyebben megművelhető és aratható.

A hatóanyagokkal elért többlethozam keletkezésének egy további mechanizmusa azon alapul, hogy a növény a tápanyagokat nagyobb mértékben a virág- és termésképzésre fordítja, míg a vegetatív növekedés csökken.

A találmány szerinti szerekkel azonban számos esetben a vegetatív növekedést erőteljesebbé tehetjük. Ezen lehetőség akkor hasznos, ha a növény vegetatív részei kerülnek betakarításra. A vegetatív növekedés serkentése esetenként a generatív növekedést is elősegítheti, úgyhogy több vagy nagyobb termés alakul ki.

Egyes esetekben a termés növelését a növényi anyagcserére gyakorolt befolyással érhetjük el anélkül, hogy a vegetatív növekedésben bármilyen változás mutatkozna. A találmány szerinti szerek továbbá a növényi anyagcserét befolyásolhatják, így a betakarításra kerülő termés minősége javul. Így például a cukorrépa, cukornád, ananász és a citrusgyümölcsök cukortartalmát növelhetjük vagy proteindúsabb szóját, gabonát termeszthetünk. A növény egyes anyagainak például cukorrépában és cukornádban lebomlását is megakadályozhatjuk növekedésszabályozókkal az aratás előtt és után. A szerekkel továbbá másodlagos növényi eredetű anyagok, például gumifák latex-tejének képződését vagy kifolyását serkenthetjük.

A növekedést szabályozó szerek hatására parterokarp termések is kialakulhatnak. Befolyásolható a virágok neme. A virágpor sterilizálását is elérhetjük és ez a hibridvetőmag előállításánál és termesztésénél lehet előnyös.

A növény növekedése során az oldalirányú elágazások fejlődését is elősegíthetjük a csúcsi növekedés megszakításával. Ez például a dísznövények növekedés gátlásánál jelentős. Az is lehetséges, hogy az oldalhajtások növekedését gátoljuk, például a dohány vagy paradicsom esetén.

A szerek alkalmazásával a növények levélállomá-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

nyát úgy befolyásolhatjuk, hogy a növény a kívánt időben egyszerre hullatja lombját. Ilyen módon például szőlő vagy gyapot esetén a gépi betakarítást megkönnyíthetjük, vagy a növény által elpárologtatott vízmennyiséget átültetés előtt csökkenthetjük.

A növényi növekedést szabályozó szerekkel továbbá megakadályozhatjuk a korai gyümölcselhullást. A virágok lehullását is kívánt mértékben fokozhatjuk, hogy a természszakaszosságot megtörijük. Az alternancia egyes gyümölcsfajták tulajdonsága, amely szerint endogén feltételek alapján évről évre eltérő termést hoznak. A gyümölcselhullás növekedését azonban úgy is kihasználhatjuk, hogy a kezelést a betakarítás időpontjában hajtjuk végre, így lehetővé tesszük a gépi betakarítást, illetve megkönnyítjük a kézi betakarítást.

A növényi növekedést szabályozó anyagokkal a gyümölcserést mind gyorsíthatjuk, mind késleltethetjük, a piaci szükségleteknek megfelelően. Egyes esetekben a gyümölcs színét is javíthatjuk. Ezenkívül azt is elérhetjük, hogy az érés egy szűkebb időszakba essék. Így például dohány, paradicsom és kávé esetén a gépi vagy kézi betakarítás egyetlen művelettel végezhető el.

A növényi növekedést szabályozó szerekkel a magvak és bimbók nyugalmi állapotát befolyásolhatjuk, hogy a magvak, illetve növények, például ananász vagy kertészeti dísznövények olyan időpontban csíráznak, illetve hajtanak ki, amikor a csírázás kívánatos, azonban a mag önmagában nem mutat csírázási készséget. A bimbók kihajtását, a mag csírázását azonban késleltethetjük is, hogy fagyveszélyeztetett területeken a tavaszi fagyok által okozott károsodásokat elkerüljük.

A növekedés szabályozók fagy elleni, szárazság elleni ellenállást idéznek elő, illetve a talaj magas sótartalmát is okozzák. Ezáltal olyan területeken is termeszthetünk növényeket, amelyek egyébként nem alkalmasak erre.

A hatóanyagokat a szokásos módon alakíthatjuk készítményekké, így oldatokká, emulziókká, szuszpenziókká, porokká, habokká, pasztákká, granulátumokká, aeroszolokká, finomkapszulákká polimer anyagokban és vetőmag-porozószerré, valamint ULV-készítményekké, illetve védőmasszába kapszulázott vetőmaggá.

Ezeket a készítményeket ismert módon állítjuk elő, például oly módon, hogy a hatóanyagokat a vivőanyagokkal, tehát folyékony oldószerekkel, nyomás alatt levő cseppfolyós gázokkal és/vagy szilárd hordozókkal összekeverjük, és adott esetben felületaktív szereket, tehát emulgeálószerket és/vagy diszpergálószerket és/vagy habképzőszereket is alkalmazhatunk. Amennyiben hordozóanyagként vizet alkalmazunk, az elegyhez szerves segédoldószert is adhatunk. Folyékony oldószerként például aromás vegyületeket, például xilolt, toluolt vagy alkil-naftalinokat, klórozott alifás szénhidrogéneket vagy aromás vegyületeket, például klór-benzolokat, klór-etiléneket vagy metilén-kloridot, alifás szénhidrogéneket, például ciklohexánt vagy paraffinokat, például kőolaj-frakciókat, alkoholokat, így butanolt vagy glikolt, valamint ezek étereit és észtereit, ketonokat, így acetont, metil-etil-ketont, metil-izobutil-ketont vagy ciklohexanont, erősen poláros oldószereket, így dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot és vizet

használhatunk fel.

Cseppfolyós gáznemű vivő- vagy hordozóanyagokon olyan folyadékok értendők, amelyek normális hőmérsékleten és nyomáson gázhalmazállapotúak, így aeroszol hajtógázok, például halogénszénhidrogének, így freon vagy szénhidrogének, például propán, nitrogén vagy széndioxid.

Szilárd hordozóanyagként a természetes kölisztek, így a kaolin, agyagföld, talkum, kréta, kvarc, attapulgit, montmorillonit vagy diatomaföld és szintetikus kölisztek, például nagy diszperzítási fokú kovássav, alumíniumoxid és szilikátok jöhetnek szóba, granulátumokhoz szilárd hordozóanyagként tört és frakcionált természetes kőzetek, például kalcit, márvány, horzsakő, szepiolit, dolomit alkalmazható, valamint előállíthatunk szintetikus szemcséket szerves és szervetlen anyagokból és szemcséket előállíthatunk szerves anyagból, például faliszttól, kókuszdióhéjból, kukoricacsutkákból és dohányyszár-ból.

Emulgeálószerként és/vagy habképző anyagként nemionogén és anionos emulgeátorokat, például poli(oxi-etilén)-zsírsav-észtert, poli(oxi-etilén)-zsíralkohol-étert, például alkil-aril-poliglikolétert, alkil-szulfonátokat, alkil-szulfátokat, aril-szulfonátokat, továbbá tojásfehérje-hidrolizátumot, diszpergálószerként például lignin-szulfid-szennylúgot és metil-cellulózt alkalmazhatunk.

Tapadást elősegítő szerként karboximetil-cellulózt, természetes és szintetikus porszerű, magas vagy láteformájú polimereket használhatunk, például gumiarabikumot, poli(vinil-alkohol)-t, poli(vinil-acetát)-ot, és természetes foszfolipideket, például kefalint és lecitint, valamint szintetikus foszfolipideket. További adalékok lehetnek az ásványi és növényi olajok.

Alkalmazhatunk színezékeket, például szerves pigmenteket, például vasoxidot, titánoxidot, ferrocian-kéket, szerves színezékeket és nyomtápelemeket, például vas, mangán, bór, réz, kobalt, molibdén és cink sóit. Szerves színezékek lehetnek alizarin-, azo- és fém-ítáló-cianin-színezékek.

A formált készítmények általában 0,1–95 tömeg%, előnyösen 0,5–90 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

Más ismert hatóanyaggal, például fungiciddal, inszekticiddal, akariciddal, nematociddal, madárelédel-védőanyaggal, növekedésszabályozó anyaggal, növényi tápanyaggal, talajszerkezet-javító anyaggal is kombinálhatjuk. A találmány szerinti hatóanyagokat más ismert herbicidekkel keverhetjük készformázás vagy tartálykeverés útján.

A más herbicidekkel képezett elegyek komponenseiként ismert herbicideket alkalmazhatunk, például:

A gabona gyomirtásához 1-amino-6-etiltio-3-(2,2-dimetil-propil)-1,3-triazin-2,4-/1H,3H/-dion vagy N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetil-karbamid, a cukorrépa gyomirtásához 1-amino-3-metil-6-fenil-1,2,4-triazin-5-/4H/-on és a szójabab gyomirtására 4-amino-6-(1,1-dimetil-etil)-3-metiltio-1,2,4-triazin-5-/4H/-on alkalmazható.

Alkalmazható elegyek továbbá:

N,N-dimetil-N'-(3-trifluor-metil-fenil)-karbamid,
N,N-dimetil-N'-(3-klór-4-metil-fenil)-karbamid,
N,N-dimetil-N'-(4-izopropil-fenil)-karbamid,
4-amino-6-terc-butil-3-etiltio-1,2,4-triazin-5-/4H/-on,

- 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav,
2,4-diklór-fenoxi-propionsav,
(2-metil-4-klór-fenoxi)-ecetsav,
(4-klór-2-metil-fenoxi)-propionsav,
klórecetsav-N-(metoxi-metil)-2,6-dietilanilid,
2-etil-6-metil-N-(1-metil-2-metoxi-etil)-klóracetanilid,
Metil-5-(2,4-diklór-fenoxi)-2-nitrobenzoát,
3,5-dijód-4-hidroxi-benzonitril,
3-izopropil-2,1,3-benzotriazin-4-on-2,2-dioxid,
2-klór-N-((4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il/-amino)-karbonil/-benzozsulfonamid,
4-etil-amino-2-terc-butil-amino-6-metiltio-S-tirazin,
N-(1-etil-propil)-3,4-dimetil-2,6-dinitroanilid,
6-klór-3-fenil-piridazin-4-il-S-oktil-tiokarbonát,
N,N-diizopropil-S-(2,3,3-triklórallil)-tiokarbamat,
N-metil-2-(1,3-benzotiazol-2-il-oxi)-acetanilid,
N,N-di-n-propil-tiokarbamid-sav-S-etilészter,
exo-1-metil-4-(1-metiltio)-2-(2-metil-fenil-metoxi)-7-oxa-biciklo[2,2,1]-heptán,
2-/4-/3-klór-5-(trifluor-metil)-2-piridinil/-oxi/-fenoxi/-propionsav, illetve propionsav-etilészter,
/4-amino-3,5-diklór-6-fluor-2-piridinil/-oxi/-ecetsav, illetve -1-metil-heptilészter,
3,5-dibrom-4-hidroxi-benzonitril,
2-/3-/2,4-diklór-fenoxi/-fenoxi/-propionsav-metilészter,
4,6-dinitro-2-(1-metil-propil)-fenol),
2,6-dinitro-4-trifluormetil-N,N-dipropilanilil,
2-/4-(3,5-diklór-pirid-2-il-oxi)-fenoxi/-propionsav-(2-benziloxi-etilészter), (trimetil-szilil-metilészter) vagy (2,2-dietoxi-etilészter) segítségével.
A hatóanyagokat önmagukban, készítmények formájában, vagy az azokból készített felhasználási formák, így alkalmazásra kész oldatok, emulziók, emulgeálható koncentrátumok, szuszpenziók, habok, porok, oldható porok, porozószerkezetek, paszták és szemcsék alakjában alkalmazhatjuk. Az alkalmazás a szokásos módon történik, például öntözéssel, permetezéssel, porlasztással, porozással, gázosítással. A hatóanyagokat azonkívül az úgynevezett „ultra low volume” eljárással is alkalmazhatjuk, ahol lehetséges, ott a tiszta hatóanyagot visszük fel a kezelendő felületre. A növényeket vagy növényrészeket továbbá be is kenhetjük a hatóanyaggal vagy a készítménnyel, továbbá a hatóanyagot vagy a készítményt a talajba injektálhatjuk. A találmány szerinti hatóanyagok vetőmagvak csávázására is alkalmasak. A kikelés előtt vagy után is alkalmazhatók, vagy vetés előtt a talajba dolgozhatók.
A hatóanyag koncentrációját széles határokon belül változtathatjuk. Egy hektár kezelendő felületre általában 0,01–10 kg, előnyösen 0,05–5 kg hatóanyagot számítunk.
A növényi növekedést szabályozó szerek alkalmazási időpontját az időjárási és vegetatív tényezők figyelembevételével kell meghatározni.
A vegyületek előállítását és felhasználását a következő példákban mutatjuk be.

Előállítási példák

1. példa

(32) képletű vegyület, 1. reakcióvázat

60 10,5 g (0,033 mól) 5-amino-4-ciano-1-(2,6-diklór-

196.761

-4-trifluor-metil-fenil)-pirazolt, 9,1 g (0,066 mól) káliumkarbonátot és 12,7 g (0,073 mól) 2-bróm-1-metoxi-imino-poránt 100 ml acetonitrilben visszafolyatósító hűtő alatt addig melegítünk, ameddig a vékonyréteg kromatogram már nem mutat ki kiindulási anyagot (kb. 2 nap). A lehűlt reakcióelegyet le-szűrjük, az illékony alkotórészeket vákuumban 70 °C-os főzőhőmérséklet mellett ledesztilláljuk és az

5

olajos maradékot petroléterrel kristályosítjuk. 11,1 g (83%) 4-ciano-5-(1-metoxi-imino-prop-2-il-amino)-1-(2,6-diklór-4-trifluormetil-fenil)-pirazolt kapunk, Olvadáspont: 117–119 °C.

Megfelelő módon a következő (I) általános képletű 1-aril-5-alkoxi-imino-alkil-amino-pirazolokat állítjuk elő:

10

(I) általános képletű vegyületek

Pld. sz.	R	R ¹	R ²	R ³	Ar (képl.csop.)	Fizikai tulajdonságok
2.	CN	CH ₃	H	CH ₃	(33)	Op.: 121 °C
3.	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	(31)	Op.: 81 °C.
4.	CN	CH ₃	H	CH ₃	(34)	Op.: 122–115 °C
5.	CN	H	H	CH ₃	(21)	¹ H-NMR: 3,7 ppm*
6.	CN	CH ₃	H	CH ₃	(36)	¹ H-NMR: 3,7 ppm*
7.	CN	CH ₃	H	CH ₃	(36)	¹ H-NMR: 3,7 ppm*
8.	CN	CH ₃	H	CH ₃	(37)	¹ H-NMR: 3,7 ppm*
9.	CN	CH ₃	H	CH ₃	(38)	¹ H-NMR: 3,7 ppm*
10.	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	(37)	¹ H-NMR: 3,7 ppm*
11.	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	(38)	Op.: 83 °C.
12.	CN	CH ₃	H	CH ₃	(39)	Op.: 110–120 °C

*A ¹H-NMR spektrumokat kloroform-d₃-ban tetrametilszilán belső standard-ban vettük fel. A metoxiiminocsoport kémiai eltolódását mint δ-értéket ppm-ben adtuk meg.

Alkalmazási példák

Alkalmazási példákban az (A) képletű összehasonlító anyagot, azaz a 3.226.513. számú NSZK-beli közrebocsátási iratból ismert 4-ciano-5-propionamido-1-(2,3,4-triklór-fenil)-pirazolt alkalmaztuk.

A példa: Pre-emergens vizsgálat

Oldószer: 5 tömegrész aceton,

Emulgeátor: 1 tömegrész alkil-aril-poliglikoléter

A hatóanyag-készítmény előállítása céljából 1 tömegrész hatóanyagot adott mennyiségű oldószerrel keverünk össze, hozzáadjuk a megadott mennyiségű emulgeátort és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

35

A vizsgálati növények magjait normális talajba ültetjük és 24 óra múlva megöntözzük a hatóanyag-készítménnyel. Eközben a területegységre eső vízmennyiséget célszerűen állandó értéken tartjuk. A készítményben a hatóanyag koncentrációja nem játszik szerepet, döntő azonban a hatóanyag területegységre felhasznált mennyisége.

40

3 hét múlva kiértékeljük a növények károsodását a kezeletlen kontroll fejlődésével összehasonlítva és a károsodást százalékban fejezzük ki.

45

0% azt jelenti, hogy nincs hatás (mint a kezeletlen kontrollnál) és

100% teljes irtást jelent.

A hatás és a hatónövény szelektivitás szempontjából az (A) összehasonlító anyaghoz képest ennek a vizsgálat során például az 1. előállítási példa szerinti vegyület mutat jobb hatást.

A táblázat

Pre-emergens teszt

Hatóanyag képlet	Hatóanyag-felhasználás kg/ha	Gyap	Búza	Balinsoga	Sinapis	Ipomoea	Poa	Setaria
(A) (ismert) (32) képletű vegyület	0,5	70	90	100	20	100	100	100
	0,5	10	0	100	40	100	100	100

196.761

B példa: Poszt-emergens vizsgálat

Oldószer: 5 tömegrész acetón

Emulgeátor: 1 tömegrész alkil-aril-poliglikoléter

A hatóanyagkészítmény előállítása céljából 1 tömegrész hatóanyagot adott mennyiségű oldószerrel keverünk össze, hozzáadjuk a megadott mennyiségű emulgeátort és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

A készítményekkel 5–15 cm magas növényeket bepermetezünk úgy, hogy területegységekre a kívánt hatóanyag-mennyiség jusson. A permetlé koncent-

rációját úgy választjuk meg, hogy 2000 l/víz/ha tartalmazza a hatóanyagmennyiséget.

3 hét múlva kiértékeljük a növények károsodását a kezeletlen kontroll fejlődésével összehasonlítva és a károsodást százalékban fejezzük ki.

0% azt jelenti, hogy nincs hatás (mint a kezeletlen kontrollnál) és

100% teljes irtást jelent.

A hatás, valamint a haszonnövény szelektivitás az összehasonlító (A) anyaghoz képest lényegesen jobb például az 1. előállítási példa szerinti vegyületnél.

15

B táblázat

Poszt-emergens vizsgálat

Hatóanyag képlet	Hatóanyag-felhasználás kg/ha	Búza	Matricaria	Sinapis	Stellaria	Galium
(A) (ismert)	0,25	30	0	90	30	100
(32) képletű vegyület	0,25	10	100	95	80	100

30

C példa: Gyapot lombtalanítása és levélkiszáritása

Oldószer: 30 tömegrész dimetilformamid

Emulgeátor: 1 tömegrész poli(oxi-etilén)-szorbitán-monolaurát

A hatóanyag-készítmény előállításához 1 tömegrész hatóanyagot elkeverünk megadott mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral és a kívánt koncentrációra hígítjuk vízzel. A gyapotnövényeket melegházban növesztjük az ötödik levél teljes kifejlődéséig, ebben a stádiumban a növényeket a hatóanyag-készítményekkel csurom nedvesre permetezzük. 1 hét múlva lombhullást és a levelek kiszáradását kiértékeljük a kontroll növényekkel összevetve.

0 azt jelenti, hogy a levelek egyáltalán nem száradnak ki és nincs levélhullás

+ levelek enyhe kiszáradása, csekély levélhullás,

++ a levelek erős kiszáradása, erős levélhullás,

+++ a levelek igen erős kiszáradása, igen erős hullás.

A kezeletlen kontrollhoz képest lényegesen jobb hatást mutatnak például az 1. és 2. előállítási példák szerinti vegyületek.

C táblázat

Hatóanyag	Gyapot lombhullatása és levélkiszáritása Koncentráció t%-ban	Hatás
kezeletlen kontroll	—	0
Az előállítási példa szerinti 1. sz. vegyület	—	—
(32) képletű vegyület	0,05	+++
Előállítási példa szerinti 2. sz. vegyület	0,05	++

Formálási példák szilárd (I) képletű hatóanyagokra (adatok tömegszázalékban)

	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)
1. Permetpor (diszpergálható por) 1. példa szerinti hatóanyag	10	20	35	50	65	85	90
dibutil-naftalin-szulfonát	5	5	5	1	1	1	1
Na-ligninszulfát	5	5	5	5	5	5	5
nagy diszperzitású kovásv	5	5	5	5	5	5	2
természetes kőliszt	75	65	50	39	24	4	22

A hatóanyagot az adalékokkal jól elkeverjük és porrá őröljük. Felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük el, hogy a keletkező diszperzió a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

	a)	b)	c)
2. Emulziókoncentrátum	—	—	—
2. példa szerinti hatóanyag	5	15	25
xilol	75	65	55
ciklohexanon	10	10	10
Ca-dodecil-benzol-szulfonát	5	5	5
nonil-fenol-poliglikol-éter	5	5	5

A hatóanyag és az adalékok elkeverésével kapott emulziókoncentrátumot vízzel hígítjuk és így a kívánt koncentrációjú elegyet kapjuk.

196.761

3. Granulátum	a)	b)	c)	d)	e)
1. példa szerinti hatóanyag	1	3	7	15	20
természetes köliszt	10	10	10	5	5
homok	88,3	86,2	82	78,5	73
(szemcsenagyság kb. 0,5–1,0 mm)					
polivinilacetát-látex	0,7 10	0,8	1	1,5	2

A hatóanyagot a kölisztel finomra őröljük. Keve-
rőben a homokot összekeverjük a látexszel, majd hoz-
záadjuk a hatóanyagot. A terméket forró levegővel
szárítjuk.

4. Vízrel diszpergálható granulátum

Az 1) példa szerinti elegyet granulátummá alakít-
juk, ez víz hatására szétesik és permetezhető szusz-
penzió keletkezik. A granulátumot előállíthatjuk 1:1
arányú elkeveréssel és permetezve szárítással vagy ör-
vénylő granulátorba vitellel és víz vagy vizes ragasztó
oldat bepermetezésével (pl. dextrin).

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Herbicid és növényi növekedést szabályozó
készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy ható-
anyagként egy 0,1–95 t% (I) általános képletű 1-
-aril-5-alkoxi-imino-alkil-amino-pirazolt, ahol
R jelentése ciano-csoport,
R¹ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,
R² jelentése hidrogénatom,
R³ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,
Ar jelentése halogénatommal kétszer vagy három-
szor szubsztituált fenil- vagy halogén -1-4
szénatomos-alkilcsoporttal és halogénatommal
helyettesített fenilcsoport,
tartalmaz a szokásos szilárd hordozókkal, előnyösen
kölisztel, homokkal, vagy folyékony hordozóanya-
gokkal, előnyösen szerves oldószerrel, vízzel, és
adott esetben anionos vagy nemionos felületaktív
anyagokkal összekeverve.

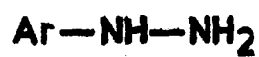
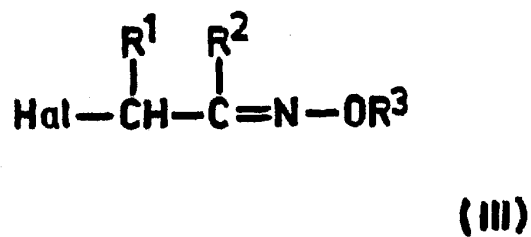
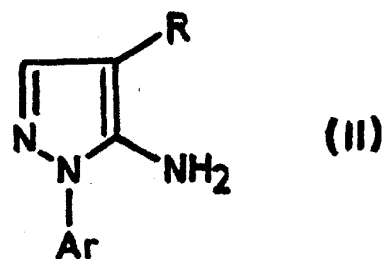
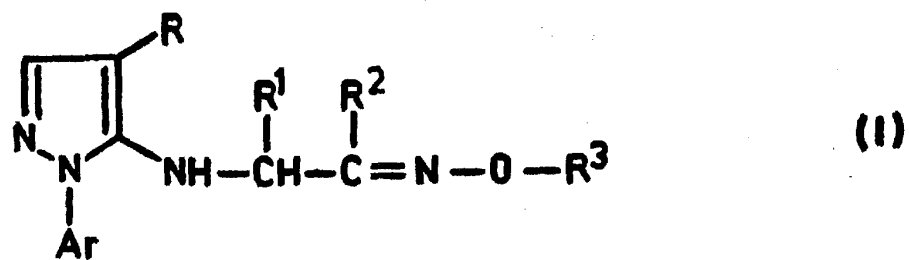
2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, a z
z a l j e l l e m e z v e, hogy hatóanyagként olyan
(I) általános képletű 1-aril-5-alkoxi-imino-alkil-amino-
-pirazolt tartalmaz, ahol
R¹ jelentése metilcsoport,
R² jelentése hidrogénatom,
R³ jelentése metilcsoport, és
Ar jelentése halogénatommal 2–3-szorosan vagy
halogén-(1–4 szénatomos) alkil-csoporttal és
halogénatommal szubsztituált fenilcsoport, ahol
a halogénatom lehet fluor-, klór-.

3. Eljárás (I) általános képletű 1-aril-5-alkoxi-
-imino-alkil-amino-pirazolok, ahol
R jelentése ciano- vagy nitrocsoport,
R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos
alkilcsoport,
R² jelentése hidrogénatom,
R³ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, és
Ar jelentése halogénatommal 1–3-szor, halogén-
-1–4. szénatomos alkilcsoporttal, halogén-1–
-4 szénatomos alkoxicsoporttal szubsztituált
fenilcsoport, vagy halogénatommal két-három-
szor és S(O)_nR₆ általános képletű csoporttal
egyszer helyettesített fenilcsoport – ahol n
értéke 0 és R₆ jelentése trifluor-metilcsoport,
vagy halogénatommal kétszer helyettesített
2-piridilcsoport- előállítására egy (II) általános képle-
tű 5-amino-1-azil-pirazolt (III) általános képletű
alkoxi-imino-alkil-halogeniddel, ahol
R¹, R² és R³ jelentése a tárgyi körben megadott és
Hal jelentése halogénatom,
adott esetben hígítószer és adott esetben savmeg-
kötőszer jelenlétében reagáltatunk.

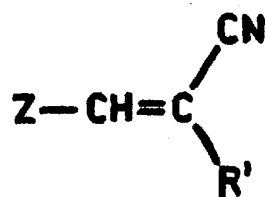
4 db rajz

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

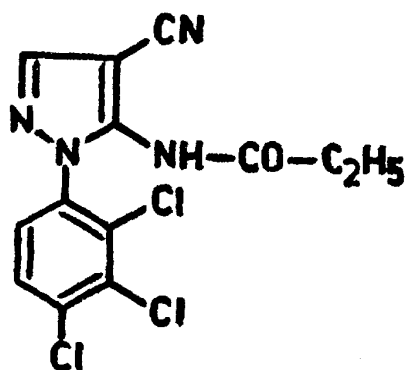
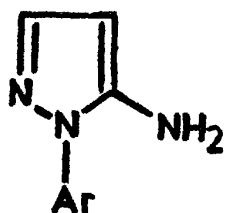
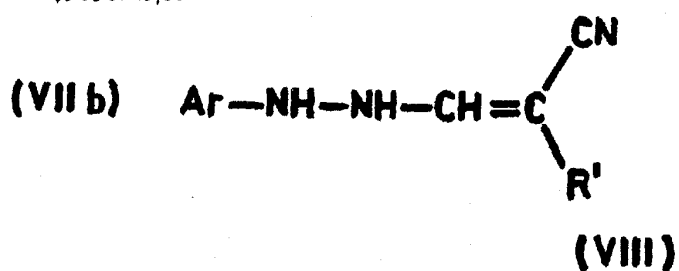
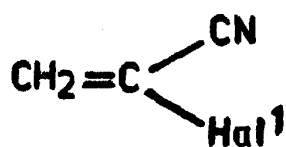
KÓDEX

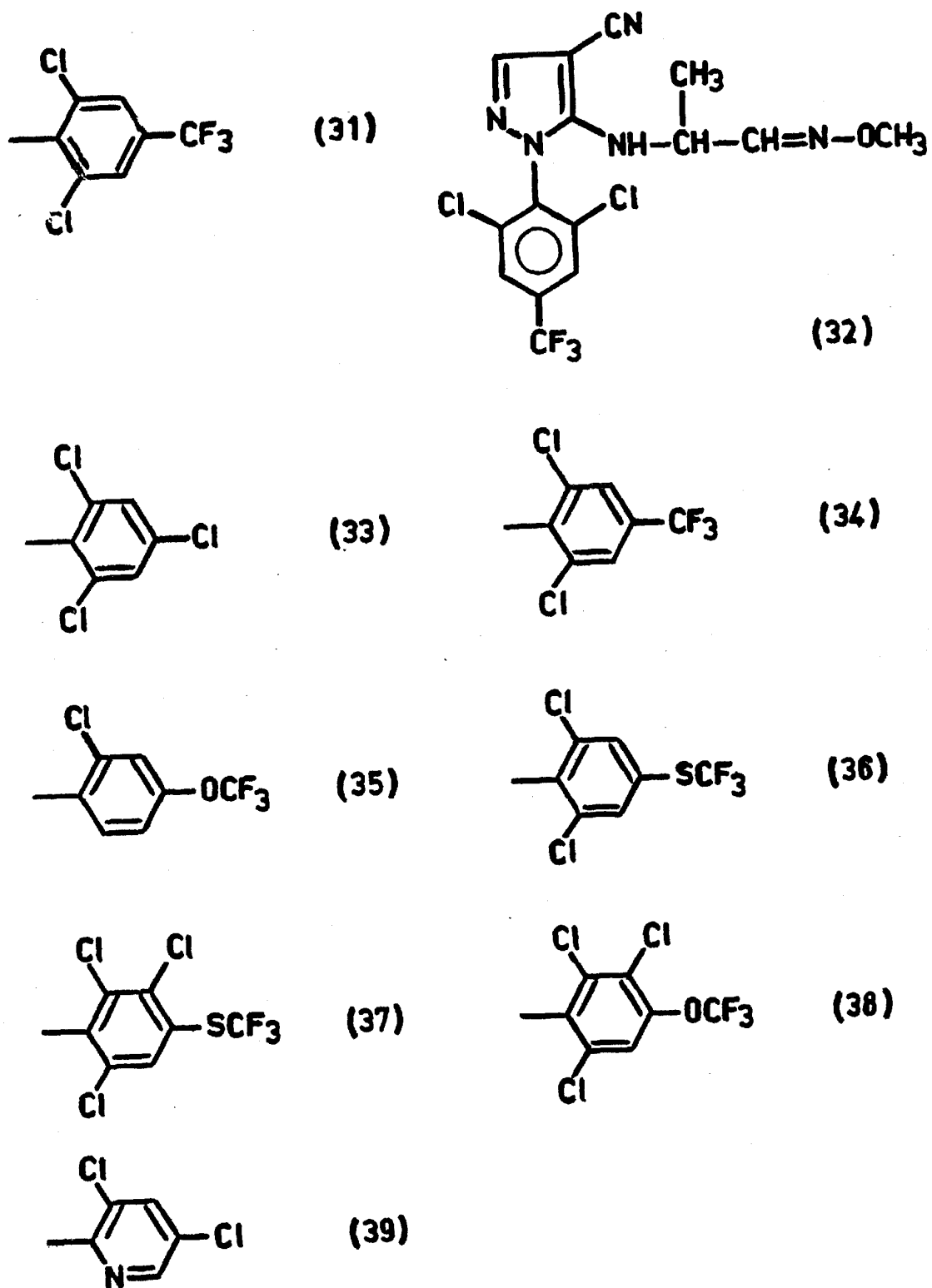


(VI)



(VIIa)





1. reakcióvázlat

