

(19) HU
MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

180202

B

Nemzetközi osztályozás:

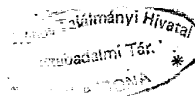
(51)
NSZO₃
C 07 C 69/74
C 07 C 67/00
A 01 N 53/00
C 07 C 31/34
C 07 C 29/00

Bejelentés napja: (22) 1977. XII. 21. (21) BA-3608

Elsőbbsége: (23) 1976. 12. 22. (P 26 58 074.5)
Német Szövetségi Köztársaság

Közzététel napja: (42) 1982. VI. 28.

Megjelent: 1987. V. 25.



(73)

Dr. Naumann Klaus, vegyész, Köln,
Dr. Behrenz Wolfgang, parazitológus, Overath,
Dr. Hammann Ingeborg, zoológus, Köln,
Dr. Klauke Erich, vegyész, Odenthal,
Dr. Marhold Albrecht, vegyész, Leverkusen,
Német Szövetségi Köztársaság

(72)

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen,
Német Szövetségi Köztársaság

(54)

Hatóanyagként halogénezett benzil-alkohol ciklopropán-karbonsav-észtereit tartalmazó
inszekticid és akaricid készítmények és eljárás a hatóanyagok előállítására

A találmány olyan inszekticid és akaricid készítményekre vonatkozik, amelyek hatóanyagként halogénezett benzil-alkohol valamilyen új /I/ általános képletű ciklopropánkarbonsav-észtereit tartalmazzzák 0,1-95 súly% mennyiségben, hordozóanyagokkal és/vagy felületaktív anyagokkal összekeverve.

Az /I/ általános képletben:

- R és R' egymástól függetlenül klór- vagy brómatom;
- m jelentése 0-3;
- n jelentése 1-5; azzal a feltétellel, hogy
$$/m+n/_{\max} = 5.$$

A találmány tárgya továbbá az új /I/ általános képletű hatóanyagok előállítására szolgáló eljárás.

Az /I/ általános képletű hatóanyagokat úgy állítjuk elő, hogy

a/ valamilyen /II/ általános képletű vegyületet - R és R' jelentése a fenti és R₁ jelentése hidroxilcsoport, 1-4 szénatomos alkoxycsoport vagy halogénatom -, valamilyen /III/ általános képletű vegyülettel reagáltatunk

- n és m jelentése a fenti - 20-120 °C hőmérsékleten, adott esetben inert hígítószer jelenlétében; vagy

b/ valamilyen /IV/ általános képletű só, - R és R' jelentése a fenti és M⁺ jelentése alkálifém-, alkáliföldfém-kation vagy ammóniumion -, valamilyen /V/ általános képletű vegyülettel reagáltatunk - m és n jelentése a fenti - 20-100 °C hőmérsékleten poláris oldószerben;

Ismeretes, hogy a 2,2-dimetil-3-/2-metil-butén-1-il/-ciklopropánkarbonsav poliklórozott benzil-alkohollal képzett észterei inszekticid sajátosságuk /lásd a 2 271 196 számú francia szabadalmi leírást/. E vegyületek hatásának gyorsasága, nagysága és időtartama azonban nem mindig kielégítő.

A találmány szerinti új benzil-észter-származékoknak meglepően erős és gyors inszekticid és akaricid hatásuk van. Ily módon a találmány szerinti hatóanyagok értékes választékbővítést jelentenek.

A találmány szerinti új hatóanyagokat az /I/ általános képlet általánosan definiálja. Az /I/ általános képletben:

- R és R' előnyösen klór- vagy brómtom;
 - m előnyös jelentése 2-3;
 - n előnyös jelentése 3-5;
- azzal a feltétellel, hogy $\frac{m+n}{\max} = 5$.

A találmány szerinti hatóanyagok többféle sztereoizomert képeznek. A ciklopropángyűrű szubsztituensei egymáshoz képest cisz- vagy transz-helyzetben lehetnek. Az 1-es és 3-as szénatomok mindegyike lehet R- vagy S-konfigurációban így a vegyületek lehetnek optikailag aktívak, illetve racém cisz- és transzizomerek.

A találmány szerinti vegyületek példaként a következőket soroljuk fel:

2,2-dimetil-3-/dibróm-vinil/-ciklopropánkarbonsav-pentafluor-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-pentafluor-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,3,5,6-tetrafluor-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,4,6-trifluor-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,3,5-trifluor-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,4-difluor-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,6-difluor-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-tetrafluor-3-klór-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,3,6-trifluor-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-trifluor-3,5-diklór-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,6-difluor-3,5-diklór-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,3-difluor-5-klór-benzil-észter;
 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2-fluor-3,5-diklór-benzil-észter, valamint a megfelelő 3-dibróm-vinil-vegyületek.

Az itt felsorolt észterek lehetnek racémek vagy optikailag aktív, cisz- és transzizomerek.

a/ eljárás

Ha /II/ általános képletű kiindulási vegyületként a 2,2-

-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-kloridot és /III/ általános képletű benzil-alkohol-származékként pentafluor-benzil-alkoholt alkalmazunk, a reakció lefolyását az a/ reakcióvázlat szemlélteti.

A /II/ általános képletű vegyületek - R, R' és R₁ jelentése a megadott - ismertek /l. a 2 439 177 számú Német Szövetségi Köztársaság-beli közrebocsátási iratot/.

A /III/ általános képletű benzil-alkohol-származékok - m és n jelentése a megadott - részben ismert vegyületek /l. J. Chem. Soc. C, 293 /1967/; J. Chem. Soc., 3227 /1962/; J. Chem. Soc., 808 /1961/; J. Chem. Soc., 166 /1959/; J. Med. Chem, 11, 814 /1968/.

A /III/ általános képletű új benzil-alkohol-származékokat - m és n jelentése a megadott - ismert eljárásokkal analóg módon állíthatjuk elő, így például a megfelelő /VIII/ általános képletű karbonil-származékok - m és n jelentése a megadott és Y jelentése hidroxil -, alkoxi-csoport, klór-, fluor- vagy hidrogénatom - komplex fémhidrides redukciójával.

Ha például a litium-alumínium-hidridet feleslegben alkalmazzuk, úgy a redukcióval egyidejűleg a gyűrűből egy vagy két fluoratom is lehasadhat redukáló hatásra.

A /VIII/ általános képletű karbonil-származékok, a redukció kiindulási anyagai - m és n és Y jelentése a megadott - részben ismertek. Az új vegyületeket ismert eljárásokkal analóg módon állíthatjuk elő /l. Synthesis 1976, 652/.

A /VIII/ általános képletű aldehidek vagy savhalogenidek redukcióját - 2,4,6-trifluor-benzaldehidre - a d/ reakcióvázlat szemlélteti.

A d/ reakcióvázlatban l-es séma mutatja be a karbonil-funkciós-csoport redukcióját fémhidridekkel, például nátrium-bór-hidriddel vagy litium-alumínium-hidriddel. A redukciót valamely inert szerves hígítószer jelenlétében, 0-100 °C hőmérsékleten végezzük.

Például a nátrium-bór-hidrides redukciónál hígítószerként, az inert szerves hígítószereken - például étereken /igy dietil-éter, dioxán, tetrahidrofurán/, alkoholokon /igy etil- vagy metilalkoholon/, továbbá ezek vizes elegyein kívül - vizet is alkalmazhatunk.

Egyéb komplex fémhidridekkel - például litium-alumínium-hidriddel végzett - redukciónál hígítószerként alkalmazhatunk aprotikus inert szerves hígítószereket - például étereket /igy dietil-étert, dioxánt, tetrahidrofuránt/.

A redukálendő /VIII/ általános képletű vegyületeket - m, n és Y jelentése a megadott - feloldjuk az említett hígítószerek valamelyikében és az oldathoz hozzáadjuk a redukálószer-t. Ugy is eljárhatunk azonban, hogy a redukálendő vegyületekhez alacsony hőmérsékleten [-30/-50/ °C-on/ valamilyen oldószerben adjuk a redukálószer-t, és a redukciót a hőmérséklet lassu emelésével /adott esetben 50-60 °C-ig/ folytatjuk le.

A reakciót a szokásos módon, légköri nyomáson végezzük.

A reakcióelegy feldolgozását adott esetben úgy végezzük, hogy az adagolt redukálószerrel azonos mennyiségű vizet adunk hozzá, majd elválasztjuk a fázisokat és a szerves fázist desztilláljuk.

Ha redukálószerként litium-alumínium-hidridet alkalmazunk, úgy abban az esetben, ha csak a karbonilcsoport redukcióját ki-

vánjuk elvégezni, a litium-alumínium-hidridből csak az ehhez szükséges sztöchiometrikus mennyiséget adagoljuk. Ha redukáló-, szerként valamely gyengébben redukáló fém-hidridet alkalmazunk, úgy a fém-hidrid feleslege nem befolyásolja a reakció lefutását.

A d/ reakcióvázlat 2-es sémája mutatja be a p-helyzetű fluoratomnak a karbonilcsoport redukciójával egyidejűleg végbemenő redukatív eltávolítását. Ehhez a reakcióhoz redukálószerként litium-alumínium-hidridet kell alkalmaznunk. Ilyenkor a karbonilcsoport redukciójához szükséges litium-alumínium-hidriden kívül, minden eltávolítandó fluor-szubsztituenshez újabb sztöchiometrikus mennyiségű litium-alumínium-hidridet kell adagolnunk.

Ennél a reakciónál különösen alkalmas hígítószerrek az éterek, elsősorban a tetrahidrofurán.

A litium-alumínium-hidrides redukciót 20-100 °C, előnyösen 50-70 °C hőmérsékleten végezzük. A fentiekben leírtak szerint állítjuk be a reakció körülményeit és dolgozzuk fel a reakcióelegyet.

A /III/ általános képletű vegyületek - m és n jelentése a megadott - példáulként a következőket soroljuk fel:

pentafluor-benzil-alkohol; 2,3,5,6-tetrafluor-benzil-alkohol; 2,4,6-trifluor-benzil-alkohol; 2,3,5-trifluor-benzil-alkohol; 1,4-difluor-benzil-alkohol; 3,5-difluor-benzil-alkohol; 2,6-difluor-benzil-alkohol; tetrafluor-3-klór-benzil-alkohol; 2,4,6-trifluor-3,5-diklór-benzil-alkohol; 2,3-difluor-5-klór-benzil-alkohol; 2-fluor-3,5-diklór-benzil-alkohol.

Ha R és/vagy R' jelentése brómatom, úgy a fentiekben kívül, előnyösen még a következő benzil-alkohol-származékokat használjuk:

2,3,5,6-tetraklór-benzil-alkohol; 2,3,4,5-tetraklór-benzil-alkohol; 2,3,4,6-tetraklór-benzil-alkohol; 2,3,5-triklór-benzil-alkohol; 2,4,5-triklór-benzil-alkohol; 3,5-diklór-benzil-alkohol; 2,4-diklór-benzil-alkohol; 2,6-diklór-benzil-alkohol.

Mint már említettük, a /III/ általános képletű benzil-alkohol-származékok egy része új vegyület. Az új, /III/ általános képletű vegyületek szűkebb körét a /III'/ általános képletű benzil-alkohol-származékokat - m' jelentése 0-2 és n' jelentése 1-4, azzal a feltétellel, hogy ha m' jelentése 0 és n' jelentése 2, úgy a fenilgyűrű 6-os helyzetének szubsztituátlanak kell lennie - képviselik.

Különösen előnyösek a következő új benzil-alkohol-származékok:

2,3,5,6-tetrafluor-benzil-alkohol; 2,4,6-trifluor-benzil-alkohol; 2,3,5-trifluor-benzil-alkohol; 2,4-difluor-benzil-alkohol; 3,5-difluor-benzil-alkohol; tetrafluor-3-klór-benzil-alkohol; 2,4,6-trifluor-3,5-diklór-benzil-alkohol; 2,6-difluor-3,5-diklór-benzil-alkohol; 2,3-difluor-5-klór-benzil-alkohol; 2-fluor-3,5-diklór-benzil-alkohol.

b/ eljárás

Ha a /IV/ általános képletű sóként a 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-nátriumsót és az /V/ általános képletű benzil-klorid-származékként a pentafluor-benzil-kloridot alkalmazzuk, úgy a reakció lefutását a b/ reakcióvázlat szemlélteti.

A /IV/ általános képletű kiindulási sók - R, R' és M⁺ jelentése a megadott - ismertek /2 436 178. számú Német Szöveg-

ségi Köztársaság-beli közrebocsátási irat/. Az /V/ általános képletű benzil-halogenid-reakciópartnerek - m és n jelentése a megadott - részben ismertek [J. Chem. Soc., 3227 /1962/].

Az új /V/ általános képletű benzil-klorid-származékokat ismert eljárásokkal analóg módon állíthatjuk elő, például a megfelelő toluolszármazékok halogénezésével, illetve a megfelelő /III/ általános képletű benzil-alkohol-származékok klórozásával, például tionil-kloridos kezelésével. A találmány szerinti eljárásnál alkalmazható benzil-klorid-származékokra példaként említjük a pentafluor-benzil-kloridot.

A b/ eljárásnak megfelelő reakciót poláros, szerves higítószerekben, például ketonokban /így acetonban/, nitrilekben /így acetonitrilben/, savamidokban /így dimetil-formamidban/, hexametil-foszforsav-triamidban, vagy ezek vizes elegyeiben végezzük. A reakcióhőmérséklet 20-100 °C.

A reakciót valamely alkalmas katalizátor jelenlétében vagy távollétében folytatjuk le. Ilyen alkalmas katalizátorok a polialkilezett poliamidok /például a tetrametil-etilén-diamin/. A reakciókörülményeket a Synthesis /1975, 805/ cikk ismerteti.

A találmány szerinti hatóanyagokat a növények jól tűrik és a melegvérűekre gyakorolt toxicitásuk nem jelentős, ezért alkalmazhatjuk őket állati kártevők, különösen rovarok és pókfélék ellen, a tárolt termékek védelmére és az egészségvédelem területén. Hatásosak a szokásos mértékben érzékeny és rezisztens, különböző fejlődési stádiumban lévő kártevőkkel szemben.

A találmány szerinti készítményekkel leküzdhető kártevőkhöz tartoznak a következők:

az Isopoda rendből például *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*;

a Diplopoda rendből például *Blaniulus guttulatus*; a Chilopoda rendből, például *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*;

a Symphyla rendből, például *Scutigera immaculata*;

a Thysanura rendből, például *Lepisma saccharina*;

a Collembola rendből, például *Onychiurus armatus*;

az Orthoptera rendből, például *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spec.*, *Locusta migratoria migratorio-*
ides, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*;

a Dermaptera rendből, például *Forficula auricularia*;

az Isoptera rendből, például *Reticulitermes spec.*;

az Anoplura rendből, például *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spec.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spec.*, *Linognathus spec.*;

a Mallophaga rendből, például *Teichodestes spec.*, *Damalinea spec.*;

a Thysanoptera rendből, például *Heriothrips femoralis*, *Thrips tabaci*;

a Heteroptera rendből, például *Eurygaster spec.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spec.*;

a Homoptera rendből, például *aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spec.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca*

spec., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus Hederae*, *Pseudococcus spec.*, *Psylla spec.*;

a Lepidoptera rendből, például *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocellotis biancercella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spec.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spec.*, *Euxoa spec.*, *Feltia spec.*, *Earisa insulans*, *Heliothis spec.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spec.*, *Trichoplusiani*, *Carposapsa pomonella*, *Pieris spec.*, *Chilo spec.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulans*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysis ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*;

a Coleoptera rendből, például *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Laptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spec.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spec.*, *Aryzaeophilus surinamensis*, *Anthonomus spec.*, *Sitophilus spec.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spec.*, *Trogoderma spec.*, *Antherus spec.*, *Attagenus spec.*, *Lyctus spec.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spec.*, *Miptus hololeucus*, *Gibbium psyllodies*, *Tribolium spec.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spec.*, *Gonoderus spec.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*;

a Hymenoptera rendből, például *Diprion spec.*, *Hoplocampa spec.*, *Iasius spec.*, *Monomorium pharonis*, *Vespa spec.*;

a Diptera rendből, például *Aedes spec.*, *Anopheles spec.*, *Culex spec.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca spec.*, *Fannia spec.*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spec.*, *Chrysomya spec.*, *Cuterebra spec.*, *Gastrophilus spec.*, *Hyppobosca spec.*, *Stomoxys spec.*, *Oestrus spec.*, *Hypoderma spec.*, *Tabanus spec.*, *Tannia spec.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spec.*, *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*;

a Siphonaptera rendből, például *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus spec.*;

az Arachnida rendből, például *Scorpio maurus*, *Iatrodictus mactans*;

az Acarina rendből, például *Acarus siro*, *Argas spec.*, *Ornithodoros spec.*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophes ribis*, *Phylloceptruta oleivora*, *Boophilus spec.*, *Rhipicephalus spec.*, *Amblyomma spec.*, *Hyalomma spec.*, *Ixodes spec.*, *Psoroptes spec.*, *Choriptes spec.*, *Sarcoptes spec.*, *Tarsomemus spec.*, *Bryobia praetiosa*, *Panonychus spec.*, *Tetranychus spec.*

A találmány szerinti hatóanyagokat ismert módon alakítjuk át a szokásos készítményekké, például oldatokká, emulziókká, permetezőszerekké, szuszpenziókká, porokká, porozószerekké, habokká, pasztákká, oldható porokká, granulátumokká, aeroszolokká, szuszpenziós-emulziós koncentrátumokká, vetőmagporokká, hatóanyaggal impregnált természetes és szintetikus anyagokká, polimer anyagba zárt kapszulákká, vetőmagokhoz való bevonóanyagokká, éghető készítményekké, mint füstölő patronokká, -dobozokká, -spirálokká, valamint ultra-kistérfogatu /ULV/ hideg-

és melegkőd-készítményekké.

Ezeket a készítményeket ismert módon állítjuk elő, például oly módon, hogy elkeverjük a hatóanyagokat töltőanyagokkal, például folyékony oldószerekkel, nyomás alatt álló, cseppfolyósított gázokkal és/vagy szilárd hordozóanyagokkal, adott esetben felületaktív anyagok alkalmazása mellett, például emulgeálószeres és/vagy diszpergálószeres és/vagy habzást előidéző szerek hozzáadásával. Ha töltőanyagként vizet használunk, úgy segédoldószereket alkalmazhatunk, például szerves oldószereket.

Folyékony oldószerekként a következőket használhatjuk: aromás szénhidrogéneket, például xilolt, toluolt, benzolt vagy alkil-naftalineket; klórozott aromás vagy alifás szénhidrogéneket, például klór-benzolokat, klór-etiléneket vagy metilén-kloridot; alifás szénhidrogéneket, például ciklohexánt vagy paraffineket, például kőolaj-frakciókat; alkoholokat, például butanolt vagy glikolt; valamint ezen alkoholok étereit vagy észtereit; ketonokat, például acetont, metil-etil-ketont, metil-izobutil-ketont, vagy ciklohexanont; erősen poláros oldószereket, például dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot, valamint vizet.

Cseppfolyósított töltőanyagként vagy hordozóanyagként alkalmazhatók olyan folyadékok, amelyek közönséges hőmérsékleten gázhalmazállapotúak, például az aeroszol-hajtógázok, így halogénezett szénhidrogének, például freon; valamint bután, propán, nitrogén és szén-dioxid.

Szilárd hordozóanyagként alkalmazhatók a természetes kőzetlisztek, például a kaolinok, agyagok, talkum, kréta, kvarc, attapulgit, montmorillonit vagy diatomaföld, és a szintetikus kőzetlisztek, például a nagydiszperzitású kovásvak, alumínium-oxid és a szilikátok; szilárd hordozóanyagok granulátumokhoz: tört vagy frakcionált természetes kőzetek, például kalcit, márvány, horzsakő, szepiolit, dolomit, valamint szintetikus granulátumok szervesen vagy szervetlenül, például fűrészporszerű és dohányszár.

Emulgeáló és/vagy habzást előidéző szerként lehet alkalmazni a nemionos és anionos emulgeátorokat, például a poli/oxi-etilén/-zsírsav-észtereket, poli/oxi-etilén/-zsírszilikátokat, például az alkil-aril-poliglikol-észtereket, alkil-szulfonátokat, alkilszulfátokat, arilszulfonátokat, valamint a fehérjehidrolizátumokat; diszpergálószerként a lignint, szulfitszenylyugot és a metil-cellulózt.

A készítmények tartalmazhatnak még ragasztószereket, például karboxi-metil-cellulózt, természetes és szintetikus por-szerű, darabos vagy latex-szerű polimereket, gumi arabicumot, poli/vinil-alkohol/-t, poli/vinil-acetát/-ot.

Ezenkívül alkalmazhatunk még szervetlen pigmenteket, például vas-oxidot, titán-/II/-oxidot, ferrociánkéket és szerves festékeket, például alizarin-, azo-fémftalocianin-festékeket, és biológiai nyomelemeket, például vasat, mangánt, bórt, rézt, kobaltot, molibdént és cinket.

A találmány szerinti készítmények általában 0,1-95 súly%, előnyösen 0,5-90 súly% hatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerinti hatóanyagokat alkalmazhatjuk a kereskedelemben forgalmazott készítmények alakjában és/vagy az e készítményekből előállított alkalmazásra kész szerekként.

A kereskedelemben szokásos készítményekből készült alkal-

mázásra kész készítmények hatóanyag-koncentrációja széles határok között változik, így lehet 0,0000001-95 súly%, előnyösen 0,01-10 súly%.

Az alkalmazásra kész készítményeket valamely megfelelő formában használjuk fel.

Ha a szereket az egészségvédelemben és a raktározott készletek védelmében használjuk, a hatóanyagok kitűnnek kiváló maradáhatóságukkal a fán és agyagon, valamint jó alkális stabilitásukkal meszelt felületeken.

A példa

Aeroszol-próba

Kísérleti állatok: foszforsav-észter rezisztens musca domestica

Oldószer: acetone

Megfelelő hatóanyag-készítmény elkészítése céljából feloldjuk a hatóanyagokat a kívánt mennyiségű acetoneban.

1 m³ nagyságu gáz-át-nem-eresztő üvegkamra közepébe drótkalitkát akasztunk, amelybe 25 kísérleti állatot helyezünk. Ezután újból lezárjuk a kamrát és bepermetezünk 2 ml hatóanyag-készítményt. A kísérleti állatok állapotát állandóan figyelemmel kísérjük az üvegfalakon keresztül, és meghatározzuk azt az időt, amely a 100 %-os pusztító hatásához szükséges.

Az I. táblázatban soroljuk fel a vizsgált hatóanyagokat, az alkalmazott hatóanyag-mennyiségeket és az időt, amely szükséges a 100 %-os pusztító hatásához:

I. táblázat

Aeroszol-próba

/Musca domestica, rezisztens/		
A hatóanyag képletszáma	a 2 ml acetoneban alkalmazott hatóanyag-mennyiség /mg-ban/	LT ₁₀₀
/1/	1	55'
/2/ és /3/ 1:1 arányu keveréke	15	55'
/4/	5	25'
/7/	15	60'=47%
/19/transz-izomer/	1	26'

B példa

Laphygma-próba

Oldószer: 3 súlyrész dimetil-formamid

Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poliglikoléter

Alkalmas hatóanyag-készítmény előállítása céljából 1 súlyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral, és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

A hatóanyag-készítménnyel gyapotleveleket /Gossypium hirsutum/ harmatnedvesre permetezünk és betelepítjük bagolylepke hernyókkal /Laphygma exigua/.

Megadott idő után százalékban meghatározzuk a hatékonyságot. 100 % azt jelenti, hogy az összes hernyó elpusztult, 0% azt jelenti, hogy egy hernyó sem pusztult el.

A hatóanyagokat, hatóanyag-koncentrációkat, kiértékelési időket és a kapott eredményeket a II. táblázatban adjuk meg:

II. táblázat

Laphygma-próba

/növénykárosító rovarok/

A hatóanyag képletszáma	hatóanyag-koncentráció / % /	Hatékonyság 3 nap múlva / % /
/4/	0,1	100
	0,01	100
/1/	0,1	100
	0,01	100
/16/	0,1	100
	0,01	100
/8/ és /15/ 1:1 arányu keveréke	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
/2/ és /3/ 1:1 arányu keveréke	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

C. példa

Határkoncentráció-próba /talajban élő rovarok/

Kísérleti állat: Tenebrio molitor lárvák talajban

Oldószer: 3 sulyrész acetón

Emulgeátor: 1 sulyrész alkil-aril-poliglikoléter

Alkalmos hatóanyag-készítmény előállítása céljából 1 sulyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

A hatóanyag-készítményt alaposan elkeverjük a talajjal. Itt a készítmény hatóanyag-koncentrációja gyakorlatilag nem játszik szerepet, csak a talaj-térfogategységre jutott hatóanyag-mennyiség a döntő, amelyet ppm egységben /mg/l/ adunk meg. A talajt edényekbe töltjük és szobahőmérsékleten állni hagyjuk.

24 óra elteltével a kezelt talajhoz adjuk a kísérleti állatokat és további 2-7 nap múlva a halott és élő állatok megszámlálásával százalékban kifejezve meghatározzuk a hatóanyag hatékonyságát. A hatékonyság 100 %, ha minden kísérleti állat elpusztult, és 0 %, ha a kezeletlen kontrollal azonos mennyiségű állat életben maradt.

A hatóanyagokat, hatóanyag-mennyiségeket és a kapott eredményeket a III. táblázatban adjuk meg:

III. táblázat

Határkoncentráció-próba

/Tenebrio molitor lárvák talajban/

A hatóanyag képletszáma /szerkezet/	Hatékonyság %-ban 1,25 ppm hatóanyag-koncentrációnál
/1/ /-/ cisz	100
/1/	100
/20/ /-/ R transz	100
/20/ /-/ cisz/transz	100
/13/ /-/ cisz/transz	100

D példa

Határkoncentráció-próba /talajban élő rovarok/

Kísérleti állat: *Agrotis segetum* lárvák talajban

Oldószer: 3 sulyrész acetone

Emulgeátor: 1 sulyrész alkil-aril-poliglikoléter

Alkalmas hatóanyag-készítmény előállítása céljából 1 sulyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

A hatóanyag-készítményt alaposan elkeverjük a talajjal. Itt a készítmény hatóanyag-koncentrációja gyakorlatilag nem játszik szerepet, csak a talaj-térfogategységre jutott hatóanyag-mennyiség a döntő, amelyet ppm egységben /mg/l/ adunk meg. A talajt edényekbe töltjük és szobahőmérsékleten állni hagyjuk.

24 óra elteltével a kezelt talajhoz adjuk a kísérleti állatokat és további 2-7 nap múlva a halott és élő kísérleti állatok megszámolásával százalékban kifejezve meghatározzuk a hatóanyag hatékonyságát. A hatékonyság 100 %, ha minden kísérleti állat elpusztult, és 0 %, ha a kezeletlen kontrollal azonos mennyiségű kísérleti állat életben maradt.

A hatóanyagokat, hatóanyag-mennyiségeket és a kapott eredményeket a IV. táblázatban adjuk meg:

IV. táblázatHatárkoncentráció-próba

/Agrotis segetum lárvák talajban/

A hatóanyag képletszáma /szerkezet/	Hatékonyság %-ban 1,25 ppm hatóanyag-koncentrációnál
/1/ /-/ cisz	100
/1/	100
/20/ /-/ R transz	100
/20/ /-/ cisz/transz	100
/13/ /-/ cisz/transz	100

E példa

Határkoncentráció-próba /talajban élő rovarok/

Kísérleti állat: *Phorbia antiqua* lárvák talajban

Oldószer: 3 sulyrész acetone

Emulgeátor: 1 sulyrész alkil-aril-poliglikoléter

Alkalmas hatóanyag-készítmény előállítása céljából 1 sulyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral és a koncentrátumot

vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

A hatóanyag-készítményt alaposan elkeverjük a talajjal. Itt a készítmény hatóanyag-koncentrációja gyakorlatilag nem játszik szerepet, csak a talaj térfogategységére jutott hatóanyagmennyiség a döntő, amelyet ppm egységben /mg/l/ adunk meg. A talajt edényekbe töltjük és szobahőmérsékleten állni hagyjuk.

24 óra elteltével a kezelt talajhoz adjuk a kísérleti állatokat és a további 2-7 nap múlva a halott és élő kísérleti állatok megszámlálásával százaléokban kifejezve meghatározzuk a hatóanyag hatékonyságát. A hatékonyság 100 %, ha minden kísérleti állat elpusztult, és 0 %, ha a kezeletlen kontrollal azonos mennyiségű kísérleti állat életben maradt.

A hatóanyagokat, hatóanyag-mennyiségeket és a kapott eredményeket az V. táblázatban adjuk meg:

V. táblázat

Határkoncentráció-próba

/Phorbia antiqua lárvák talajban/

A hatóanyag képlet- száma /szerkezet/	Hatékonyság %-ban 1,25 ppm hatóanyag-koncentrációnál
/1/ /-/ cisz	100
/1/	100
/20/ /-/ R transz	100
/20/ /-/ cisz/transz	100
/13/ /-/ cisz/transz	100

F példa

Tetranychus-próba /rezisztens/

Oldószer: 3 súlyrész acetón

Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poliglikoléter

Alkalmas hatóanyag-készítmény előállítása céljából 1 súlyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

A közönséges takácsatka /Tetranychus urticae/ valamennyi fejlődési szakaszát képviselő egyedekkel erősen fertőzött bálnövényeket /Phaseolus vulgaris/ a kívánt koncentrációjú hatóanyag-készítménybe merítjük.

A kívánt idő után meghatározzuk a készítmény százalékos hatékonyságát. Itt 100 % azt jelenti, hogy valamennyi atka elpusztult és 0 % azt, hogy egyetlen atka sem pusztult el.

Ennél a vizsgálatnál a következő vegyületek lényegesen hatékonyabbak a technika állása szerint ismert hatóanyagoknál:

VI. táblázat

Tetranychus-próba

/növénykárosító rovarok/

A hatóanyag képlet- száma /szerkezet/	Hatóanyag-koncent- ráció %-ban	Hatékonyság 2 nap után %-ban
/1/ cisz	0,1	100
/1/ /-/ transz	0,1	90

A hatóanyag képlet- száma /szerkezet/	Hatóanyag-koncent- ráció %-ban	Hatékonyság 2 nap után %-ban
/20/	0,1	100
/13/ cisz/transz	0,1	100
/1/	0,1	95
/4/	0,1	95

G példaLaphygma-próba

Oldószer: 3 súlyrész dimetil-formamid

Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poliglikoléter

Alkalmas hatóanyag-készítmény előállítása céljából 1 súlyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

Káposztaleveleket /Brassica oleracea/ a kívánt koncentrációjú hatóanyag-készítménybe meritünk és száradás előtt betelepítünk bagolylepke hernyókkal /Laphygma frugiperda/.

A kívánt idő után meghatározzuk a százalékos hatékonyságot. Itt 100 % azt jelenti, hogy valamennyi hernyó elpusztult és 0 % azt jelenti, hogy egyetlen hernyó sem pusztult el.

Ennél a vizsgálatnál a következő vegyületek lényegesen hatékonyabbak a technika állása szerint ismert hatóanyagoknál:

VII. táblázatLaphygma-próba

/növénykárosító rovarok/

A hatóanyag képlet- száma /szerkezet/	Hatóanyag-koncent- ráció %-ban	Hatékonyság 3 nap után %-ban
/1/ cisz	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
/1/ /-/ transz	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
/20/ cisz	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
/13/ cisz/transz	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
/12/ transz	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
/11/ transz	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
/A/ /ismert/	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0

H példaIT₁₀₀-próba kétszárnyuakon

2 súlyrész hatóanyagot felvesszünk 1000 térfogatrész oldószerben. Az így kapott oldatot további oldószermennyiséggel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

2,5 ml hatóanyagoldatot petri-csészébe pipetázunk. A petri-csésze aljára előzőleg egy 9,5 cm átmérőjű szűrőpapírt teszünk. A petri-csésze addig marad nyitva, amíg az oldószer teljesen elpárolog. A hatóanyagoldat koncentrációjától függően a szűrőpapír 1 m²-e különböző mennyiségű hatóanyagot tartalmaz. Végül a petri-csészébe adagoljuk a szükséges mennyiségű kísérleti állatot és egy üvegtetővel lefedjük.

A kísérleti állatok állapotát állandóan figyeljük és mérjük azt az időt, amely a 100 %-os "knock down"-hatáshoz szükséges.

Ennél a vizsgálatnál a következő vegyületek lényegesen hatékonyabbak a technika állása szerint ismert hatóanyagoknál:

VIII. táblázatIT₁₀₀-próba kétszárnyuakon

A hatóanyag képlet-száma /szerkezet/	Hatóanyag-koncentráció az oldatban/%/	IT ₁₀₀
/A/ /ismert/	0,02	6 ^h
/1/ /+/ cisz	0,002	25'
/11/ /+/ transz	0,02	20'
/1/ /-/ transz	0,002	15'
/13/ /+/ cisz	0,02	20'
/13/ /+/ cisz/transz	0,02	50'

Készítményelőállítási példák1/ Porozószer

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 0,5 súlyrész hatóanyagot 99,5 súlyrész természetes kőliszttel elkeverünk és porfinomságúra őrölünk. A kapott készítményt a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok életterére szorjuk.

2/ Permetpor /diszpergálható por/

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 25 súlyrész hatóanyagot 1 súlyrész dibutil-naftalin-szulfonáttal, 4 súlyrész lignin-szulfonáttal, 8 súlyrész magas diszperzitásfoku kovással és 62 súlyrész természetes kőliszttel elkeverünk, és porrá őrölünk. Felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük, hogy a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

3/ Emulgeálható koncentrátum

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 25 súlyrész hatóanyagot 55 súlyrész xilol és 10 súlyrész ciklohexanon keverékében feloldunk. Emulgeátorként 10 súlyrész dodecil-benzol-szulfonsavas kalcium és nonil-fenol-poliglikol-éter keveréket adunk hozzá. Felhasználás előtt az emulziós-koncentrátumot annyi vízzel hígítjuk, hogy a keletkező keverék

a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

4/ Granulátum

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 1 súlyrész hatóanyagot 9 súlyrész granulált, szivóképes agyagra porlasztunk. A keletkező granulátumot a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok életterébe szórjuk.

5/ ULV-készítmény

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 90 súlyrész hatóanyaghoz 3 súlyrész poli/etilén-oxid/ emulgeátort adunk és a keveréket 7 súlyrész aromás ásványolaj-frakcióban oldjuk. Ezt a keveréket ULV-eljárással használjuk fel.

Előállítási példák

1. példa /1. képlet/

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-pentafluor-benzil-észter

0,1 mól 2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-kloridot /cisz/transz/ 70 °C hőmérsékleten hozzásepegtünk 0,1 mól pentafluor-benzil-alkoholhoz. A reakcióelegyet ezután néhány percig - a gázfejlődés befejeztéig - 120 °C hőmérsékletre hevítjük. A cím szerinti terméket vékonyréteg-kromatográfiásan tiszta olajként kapjuk, kvantitatív kitermeléssel. Spektroszkópiai adatok:

IR /cm⁻¹/: 2900, 1740, 1660, 1510, 1460, 1415, 1385, 1355, 1310, 1220, 1161, 1130, 1080, 1050, 995, 970, 940, 850, 810, 780.

MS /m/e/: 181, 163, 165, 91, 127, 109, 191, 207, 353, 388/M/.

NMR /ppm/: 6,6 és 5,6 /1H, dublett/, 5,2 /2H, singulett/, 0,8-2,4 /8H, multipliett/.

Analóg módon állíthatjuk elő ugyanezen sav egyéb /I/ általános képletű észtereit, amelyeket másképpen jelölve a /XI/ általános képlet definiál, a képletben R" jelentése az alábbiakban megadott.

2. példa

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,3,5,6-tetrafluor-benzil-észter

[/XI/ általános képletű vegyület, R" jelentése az a/ képletű csoport]

Spektroszkópiai adatok:

IR /cm⁻¹/: 1730, 1630

MS /m/e/: 163, 91, 127, 207, 335, 370 /M/.

NMR /ppm/: 7 /1H/, 6,2 és 5,6 /1H, dublett/, 5,2 /2H, szingulett/, 0,9-2,5 /8H, multipliett/.

3. példa

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,3,5-trifluor-benzil-észter

[/XI/ általános képletű vegyület, R" jelentése a b/ képletű csoport]

Spektroszkópiai adatok:

IR /cm⁻¹/: 1730, 1630

MS /m/e/: 145, 163, 165, 129, 191, 317, 352 /M/.

NMR /ppm/: 7 /2H, multiplett/, 5,6 /1H, dublett/, 5,1 /2H, szingulett/, 0,9-2,5 /8H, multiplett/.

4. példa

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,4,5,6-tetrafluor-3-klór-benzil-észter

[XI/ általános képletű vegyület, R" jelentése a c/ képletű csoport]

Spektroszkópiai adatok:

IR /cm⁻¹/: 2950, 1740, 1650, 1630, 1500, 1420, 1390, 1350, 1280, 1230, 1160, 1135, 1100, 1020, 940, 870, 820, 780.

5. példa

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,6-difluor-3,5-diklór-benzil-észter

[XI/ általános képletű vegyület, R" jelentése a d/ képletű csoport]

Spektroszkópiai adatok:

IR /cm⁻¹/: 1735, 1630

MS /m/e/: 195, 163, 165, 127, 91, 191, 207, 367, 402 /M/.

6. példa

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,4-difluor-benzil-észter

[XI/ általános képletű vegyület, R" jelentése az e/ képletű csoport]

Spektroszkópiai adatok:

IR /cm⁻¹/: 2950, 1735, 1620, 1515, 1460, 1350, 1280, 1230, 1160, 1140, 1100, 1090, 1055, 990, 965, 920, 885, 850, 820.

MS /m/e/: 127, 109, 163, 165, 91, 191, 207, 251, 299 /M-Cl/.

7. példa

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,6-difluor-benzil-észter

[XI/ általános képletű vegyület, R" jelentése az f/ képletű csoport]

Spektroszkópiai adatok:

IR /cm⁻¹/: 2950, 1735, 1635, 1600, 1485, 1280, 1230, 1170, 1140, 1120, 1055, 920.

MS /m/e/: 127, 109, 163, 165, 91, 191, 207, 251, 299, 344 /M/

NMR /ppm/: 6,7-7,6 /3H, multiplett/, 6,2 és 5,6 /1H, dublett/, 5,2 /2H, szingulett/, 0,7-2,4 /8H, multiplett/.

8. példa

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,5,6-trifluor-3-klór-benzil-észter

[XI/ általános képletű vegyület, R" jelentése a g/ képletű csoport]

Spektroszkópiai adatok:

IR /cm⁻¹/: 1730, 1620.

MS /m/e/: 163, 165, 179, 127, 91, 191, 207, 351, 386, /M/.

9. példa

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,5-difluor-3-klór-benzil-észter

[/XI/ általános képletű vegyület, R" jelentése a h/ képletű csoport]

Spektroszkópiai adatok:

IR /cm⁻¹: 1730, 1620.

MS /m/e/: 161, 163, 165, 91, 191, 207, 333, 368 /M/.

Analóg módon állíthatjuk elő még a következő vegyületeket:

10. példa /11. képlet/

2,2-Dimetil-3-/dibróm-vinil/-ciklopropánkarbonsav-pentafluor-benzil-észter

11. példa /12. képlet/

2,2-Dimetil-3-/dibróm-vinil/-ciklopropánkarbonsav-pentaklór-benzil-észter Forráspontja: 130-140°C/0,133 mbar

12. példa

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,4,6-trifluor-3,5-diklór-benzil-észter

13. példa /14. képlet/

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-2,4,6-trifluor-benzil-észter

14. példa /15. képlet/

2,2-Dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-5,6-difluor-3-klór-benzil-észter

15. példa /16. képlet/

/+/ Transz-2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-pentafluor-benzil-észter

0,1 mól /+/ transz-2,2-dimetil-3-/diklór-vinil/-ciklopropánkarbonsav-káliumsót és 0,1 mól pentafluor-benzil-kloridot acetonnitrilben hevítünk a reakció befejeztéig. Ezután koncentrálnak a reakcióelegyet, feloldjuk kevés víz/-petroléterben, szétválasztjuk a fázisokat, koncentrálnak a szerves fázist és így kapjuk szintelen olaj alakjában a cím szerinti terméket, amelynek NMR-spektrumából hiányzik az 1. példában említett cisz-észter vinil-dublettja.

Polifluor-benzil-alkoholok előállítása /általános eljárás/

a/ Polifluor-benzoil-fluoridok redukciója, a fenilcsoport szubsztituenseinek a megtartásával

0,1 mól polifluor-benzoil-fluoridot és 0,08 mól nátrium-bórhidridet 80 ml abszolút dioxánban, erélyes keverés közben, 5 órán keresztül 50 °C hőmérsékleten melegítjük. A reakcióelegyet ezután vízre öntjük, majd éterrel extraháljuk és így 95%-os kitermeléssel kapjuk az előállítani kívánt benzil-alkohol-származékokat szintelen olaj alakjában, amelyek halogéntartalma az aromás gyűrűben változatlan.

Ezzel a módszerrel állíthatjuk elő a következő polifluor-benzil-alkohol-származékokat, amelyeknek megadjuk a spektroszkópiai adatait is:

Pentafluor-benzil-alkohol /III¹ képletű vegyület/

IR /cm⁻¹/: 3400, 3900, 1670, 1510, 1310, 1300, 1220, 1120, 1050, 1030, 950, 930, 870.

NMR /ppm/: CDCl₃-ban: 4,7 /2H, szingulett/, 2,4 /1H, szingulett/.

2,4,5,6-Tetrafluor-3-klór-benzil-alkohol /III² képletű vegyület/

IR /cm⁻¹/: 3300, 1650, 1490, 1380, 1280, 1230, 1130, 1090, 1030, 1000, 930, 860, 750.

NMR /ppm/: 4,7 /2H, szingulett/, 2,8 /1H, szingulett/.

2,4,6-Trifluor-3,5-diklór-benzil-alkohol /III³ képletű vegyület/

NMR /ppm/ CDCl₃-ban: 4,7 /2H, szingulett/, 2,6 /1H, szingulett/.

MS /m/e/: 230 /M/.

2,4-Difluor-benzil-alkohol /III⁴ képletű vegyület/

IR /cm⁻¹/: 3300, 2900, 1620, 1510, 1430, 1280, 1230, 1140, 1100, 1040, 1010, 960, 860, 820.

NMR /ppm/: 6,5-7,5 /3H, multiplett/, 4,6 /2H, szingulett/, 3,0 /1H, szingulett/.

2,6-Difluor-benzil-alkohol /III⁵ képletű vegyület/

IR /cm⁻¹/: 3300, 2950, 2870, 1630, 1600, 1470, 1380, 1270, 1220, 1200, 1190, 1110, 1020, 910, 830, 790.

NMR /ppm/: 6,7-7,5 /3H, multiplett/, 4,7 /2H, szingulett/, 3,2 /1H, szingulett/.

Analóg módon állíthatjuk még elő a következő vegyületeket:

2,4,6-trifluor-benzil-alkohol /III⁶ képletű vegyület/.

3,5-difluor-benzil-alkohol /III⁷ képletű vegyület/.

b/ Polifluor-benzoil-fluoridok redukciója, a fenilcsoport fluor-szubsztituenssel egy részének redukatív lehasadása közben

1/ 0,01 mól polifluor-benzoil-fluoridot és 0,0075 mól lítium-alumínium-hidridet 80 ml abszolút tetrahidrofuranban 5 órán keresztül forralunk. A reakció befejezte után a kapott komplexet valamivel több, mint a számított mennyiségű vízzel elbontjuk, és izoláljuk a kapott, p-helyzetben defluorozott benzil-alkohol-származékokat 80-90 %-os kitermeléssel.

Ily módon állíthatjuk elő a következő vegyületeket, a következő kiindulási anyagokból:

Kiindulási anyagok

2,3,4,6-tetrafluor-3-klór-benzoil-fluorid

/VIII¹ képlet/

Benzil-alkohol-származékok

2,3,6-trifluor-3-klór-benzil-alkohol /III⁸ képlet/

NMR /ppm/ CDCl₃-ban: 7 /1H, multiplett/, 4,65 /2H/, 3,3 /1H/.

MS /m/e/: 196, 75, 142, 147, 161, 167, 178, 113, 98, 71.

2,4,6-trifluor-3,5-diklór-

2,6-difluor-3,5-diklór-benzil-

-benzoil-fluorid /VIII²
képlet/

-alkohol /III⁹ képlet/

NMR /ppm/ CDCl₃-ban: 7,2 /1H/,
4,6 /2H/, 2,9 /1H/.

2/ 0,01 mól polifluor-benzoil-fluoridot és 0,12 mól litium-alumínium-hidridet 100 ml abszolút tetrahidrofuranban 5 órán keresztül forrasunk. A b/l példában leírt feldolgozással izoláljuk a kapott, az o- és p-helyzetben defluorozott benzil-alkohol-származékokat.

Ily módon állíthatjuk elő a következő vegyületeket a következő kiindulási anyagokból:

Kiindulási anyagok

Benzil-alkohol-származékok

pentafluor-benzoil-fluorid
/VIII³ képlet/

2,3,5-trifluor-benzil-alkohol
/III¹⁰ képlet/

NMR /ppm/ CDCl₃-ban: 7 /2H,
multiplett/, 4,6 /2H, szingulett/, 2,8 /1H/.

2,4,5,6-tetrafluor-3-klór-benzoil-fluorid
/VIII⁴ képlet/

2,5-difluor-3-klór-benzil-alkohol /III¹¹ képlet/
MS /m/e/: 178, 113, 115, 143,
148, 161, 129, 125.

2,4,6-trifluor-3,5-diklór-benzoil-fluorid
/VIII⁵ képlet/

2-fluor-3,5-diklór-benzil-alkohol /III¹² képlet/
NMR /ppm/ CDCl₃-ban: 7,2 /2H,
multiplett/, 4,7' /2H/, 2,8 /1H, szingulett/.

Szabadalmi igénypontok

1. Inszekticid és akaricid készítmények, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,1-95 súly% mennyiségben halogénezett benzil-alkohol valamilyen /I/ általános képletű karbonsavészterét tartalmazzák - a képletben:

-R és R' egymástól függetlenül klór- vagy brómatom;

- m jelentése 0-3;

- n jelentése 1-5, azzal a feltétellel, hogy
/m+n/ _{max} = 5-,

szilárd hordozóanyagok - célszerűen természetes vagy mesterséges kőlisztek - és/vagy folyékony hígítóanyagok - célszerűen aromás és/vagy poláros szerves oldószerek - és adott esetben felületaktív szerek - célszerűen nemionos vagy anionos emulgeáló és/vagy diszpergálószerrek - mellett.

2. Eljárás az 1. igénypont szerinti inszekticid vagy akaricid készítmények hatóanyagaként alkalmazható valamilyen /I/ általános képletű halogénezett benzil-alkoholok ciklopropán-karbonsav-észterei előállítására - a képletben:

- R és R' azonos vagy különböző és jelentése lehet klór- vagy brómatom;

- m jelentése 0-3;

n jelentése 1-5; azzal a feltétellel, hogy

$$/m+n/_{\max} = 5 - ,$$

azzal jellemezve, hogy

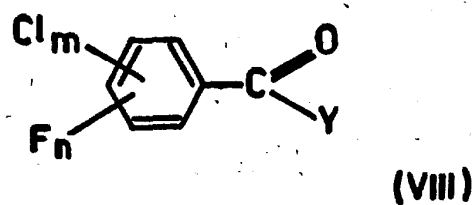
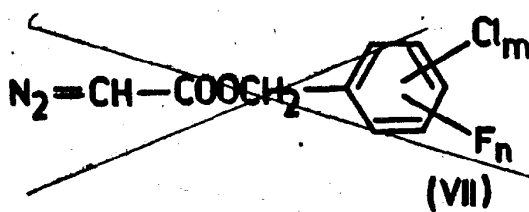
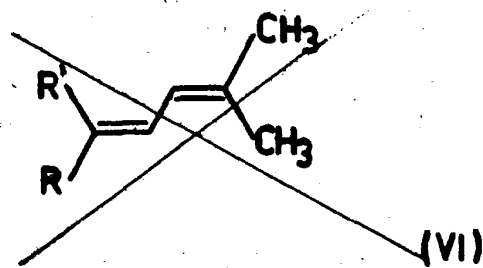
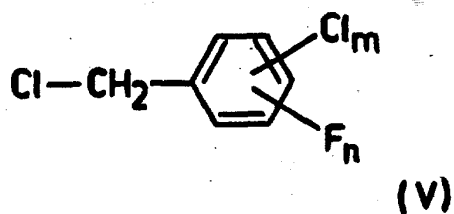
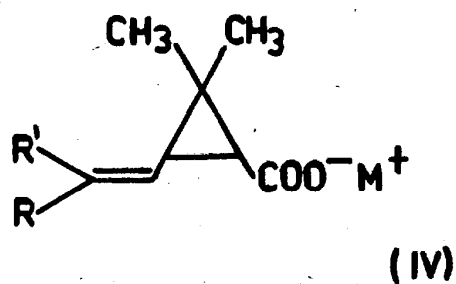
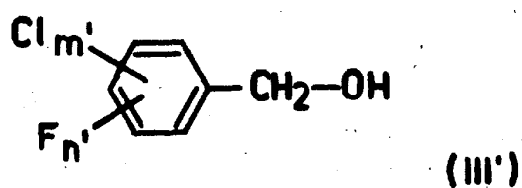
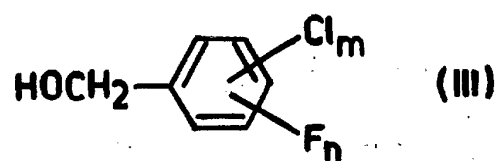
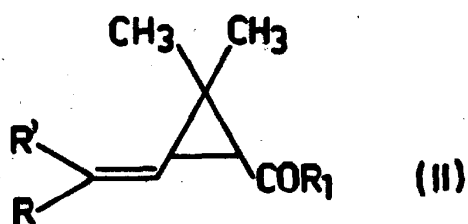
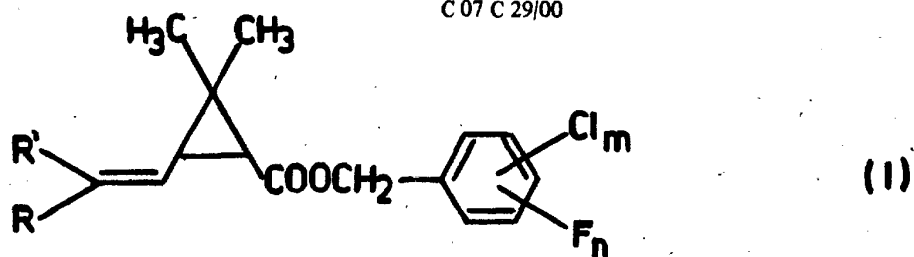
a/ valamilyen /II/ általános képletű vegyület - a képletben R és R' jelentése a tárgyi körben megadott és R₁ jelentése hidroxilcsoport, 1-4 szénatomos alkoxycsoport vagy halogénatom - valamilyen /III/ általános képletű vegyülettel reagáltatunk - a képletben m és n jelentése a tárgyi körben megadott, 20-120 °C hőmérsékleten és adott esetben valamilyen inert higítószer jelenlétében; vagy

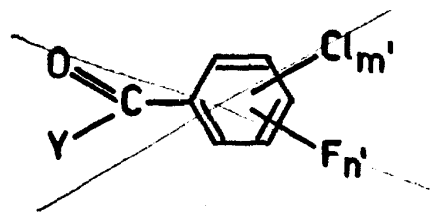
b/ valamilyen /IV/ általános képletű só - a képletben R és R' jelentése a tárgyi körben megadott és M⁺ jelentése alkálifém-, alkáliföldfém-kation vagy ammóniumion, valamilyen /V/ általános képletű vegyülettel reagáltatunk - a képletben m és n jelentése a tárgyi körben megadott - 20-100 °C hőmérsékleten, poláros oldószer jelenlétében.

10 db rajz

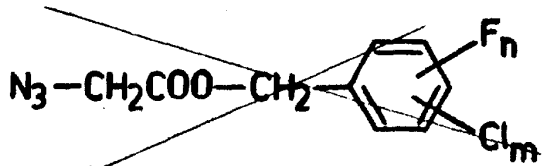
F.k.: Himer Zoltán
Országos Találmányi Hivatal

70 - OTH - 83.152

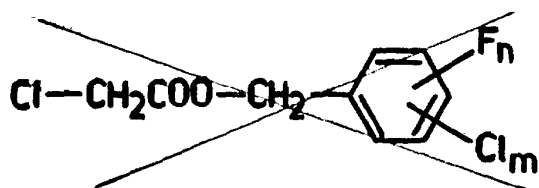




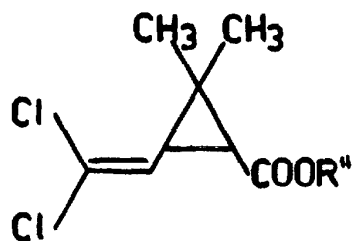
(VIII')



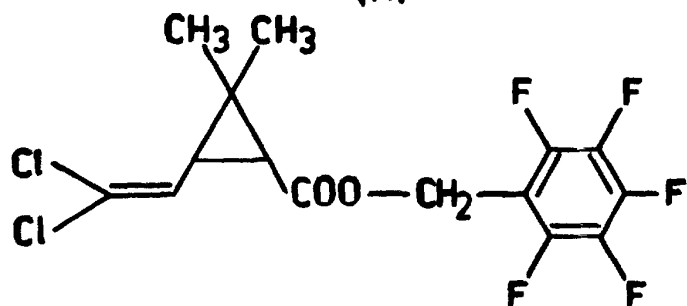
(IX)



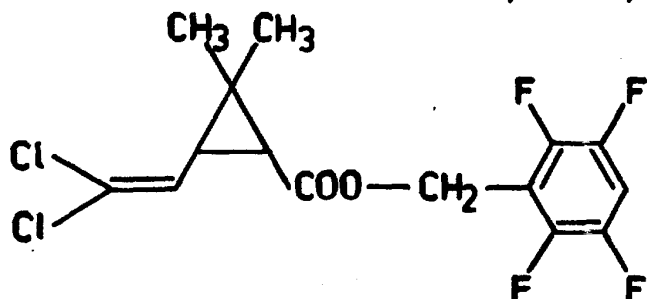
(X)



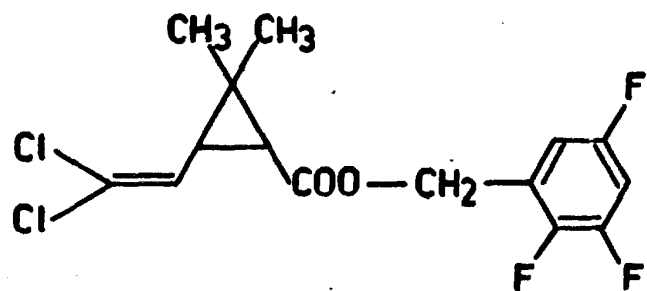
(XI)



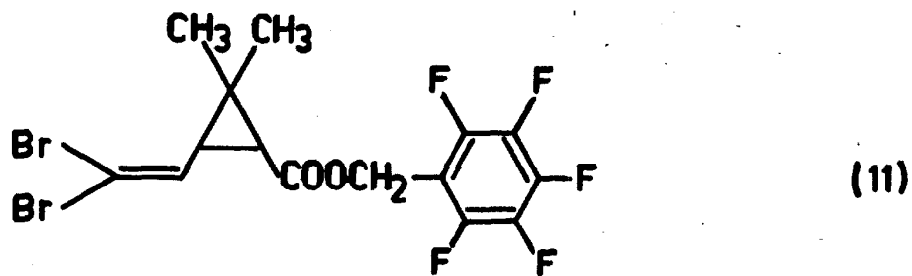
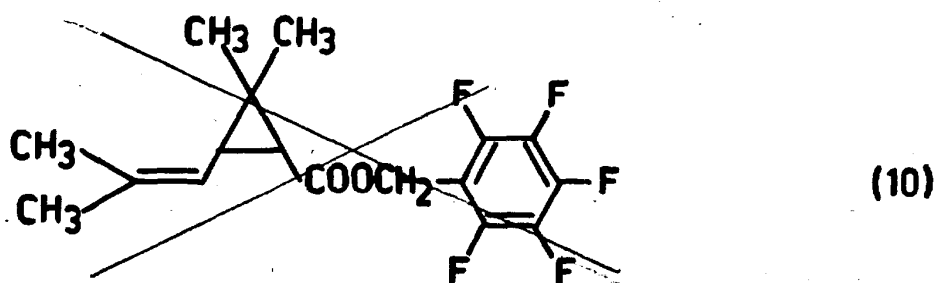
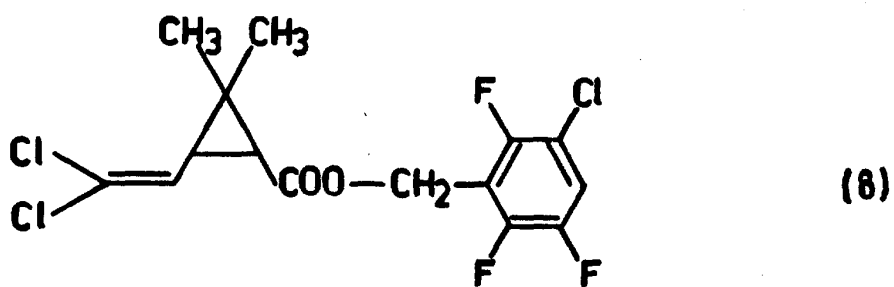
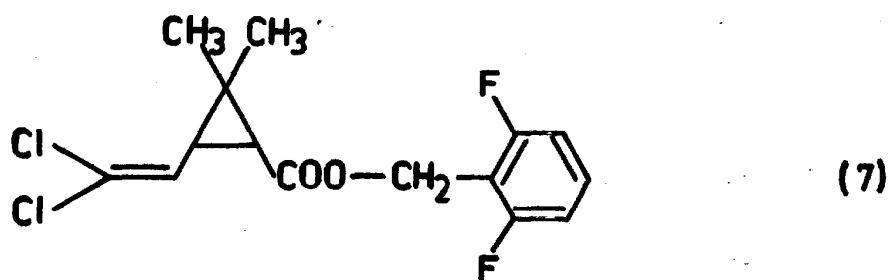
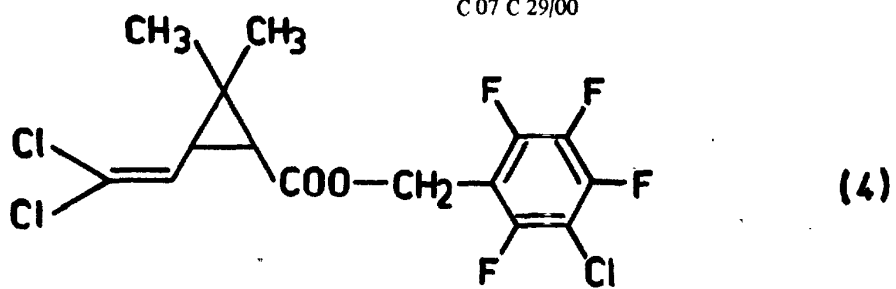
(1)

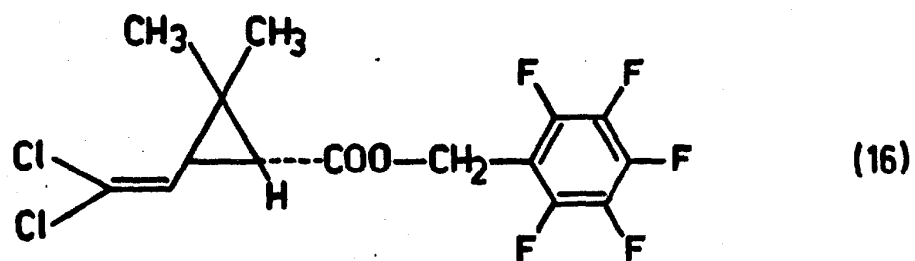
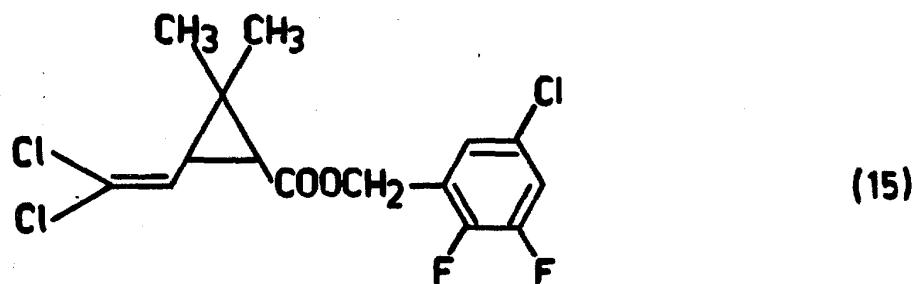
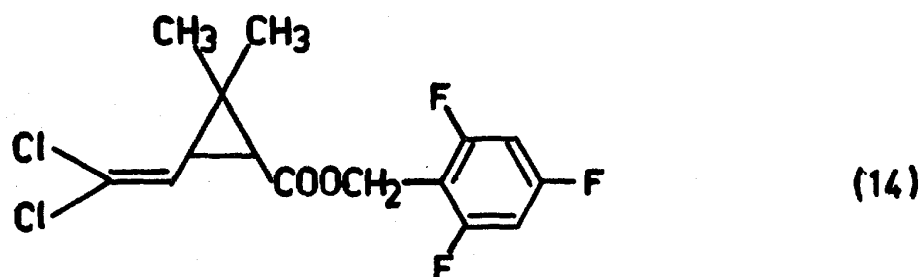
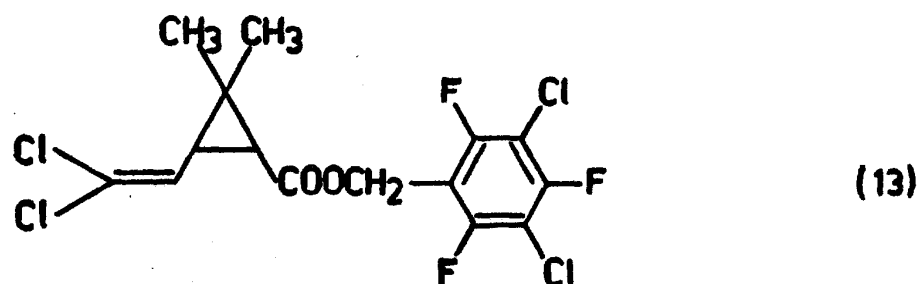
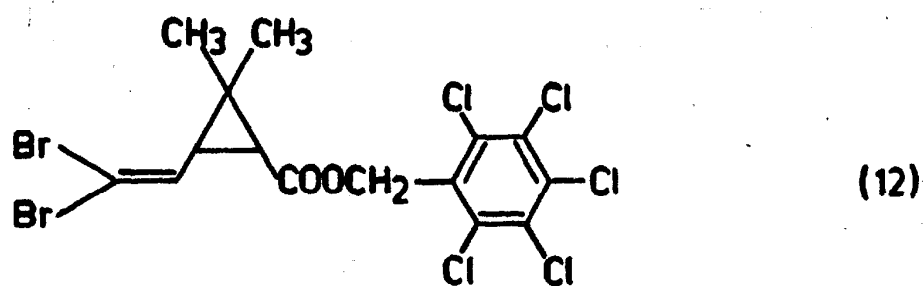


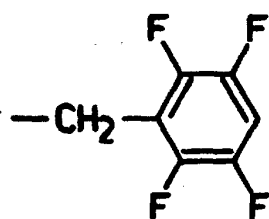
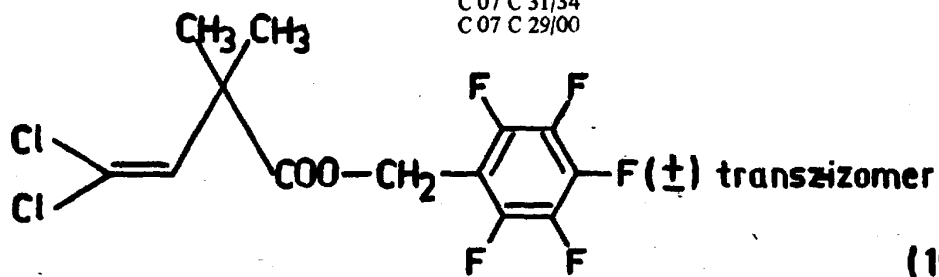
(2)



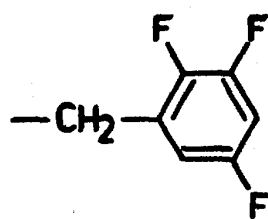
(3)



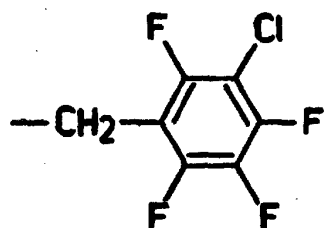




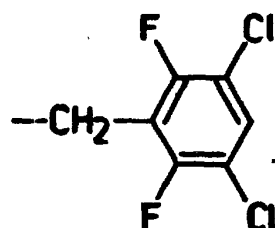
(a)



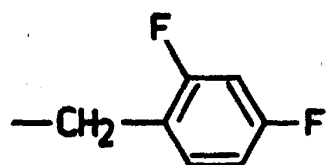
(b)



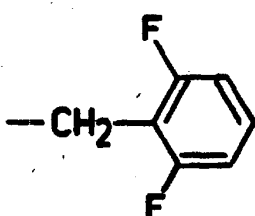
(c)



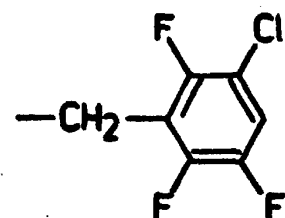
(d)



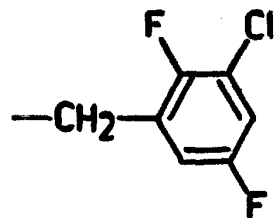
(e)



(f)

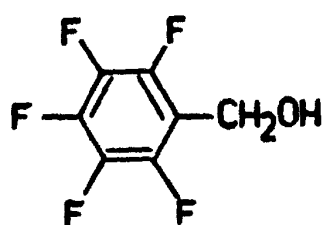
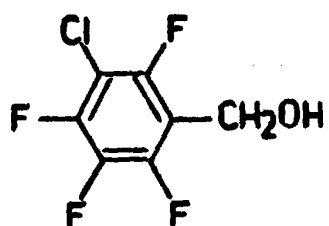
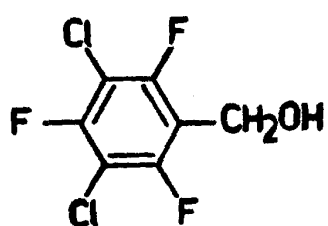
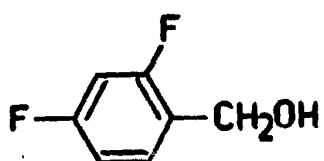
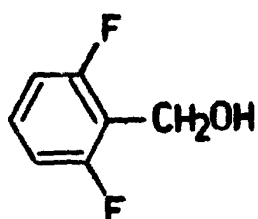
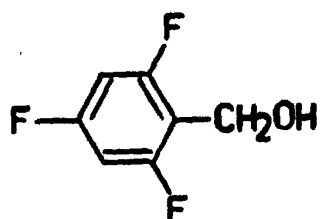
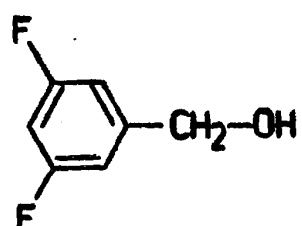


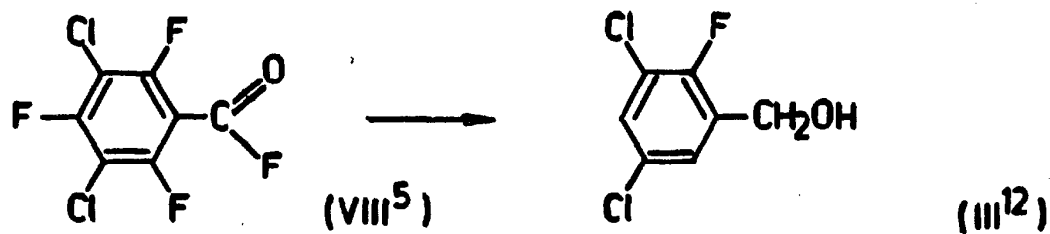
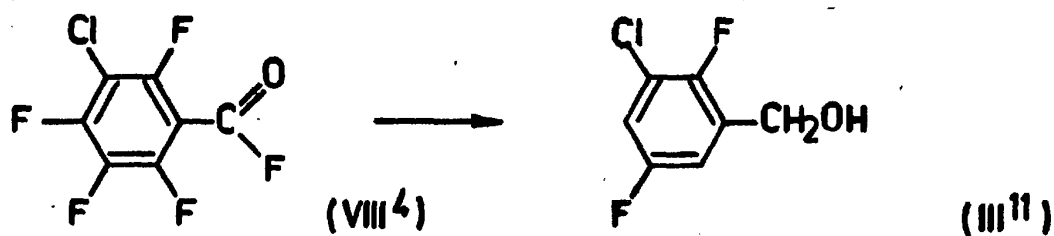
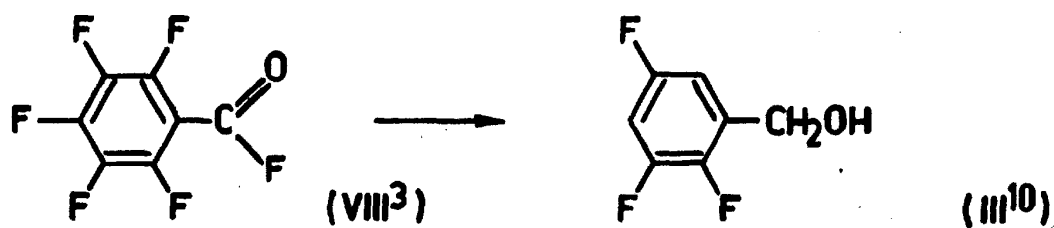
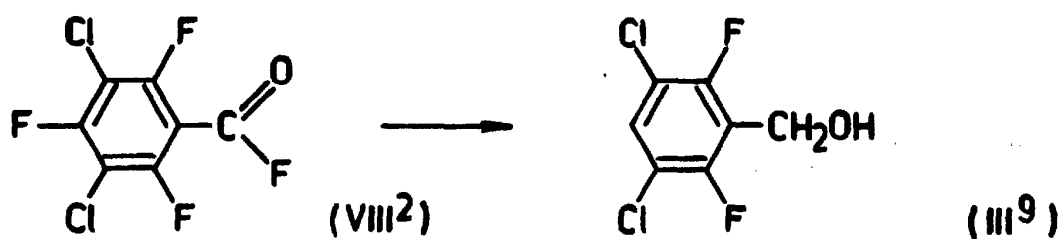
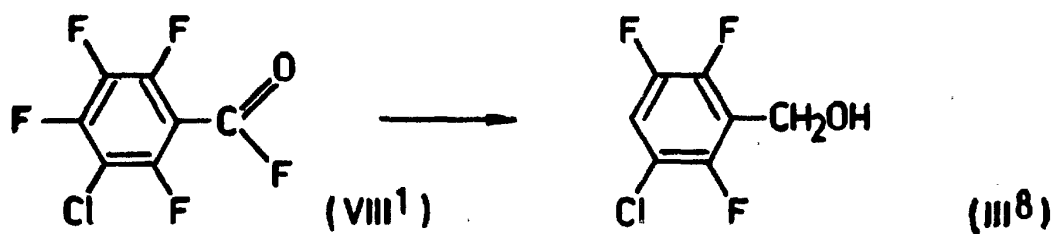
(g)



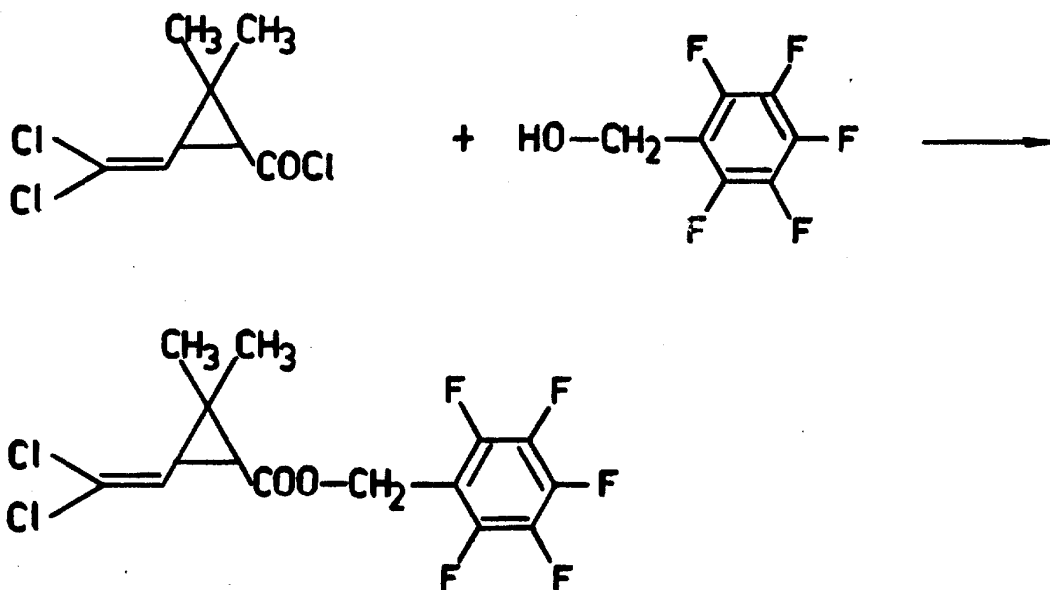
(h)

180.202
Nemzetközi osztályjelzet: C 07 C 69/74
C 07 C 67/00
A 01 N 53/00
C 07 C 31/34
C 07 C 29/00

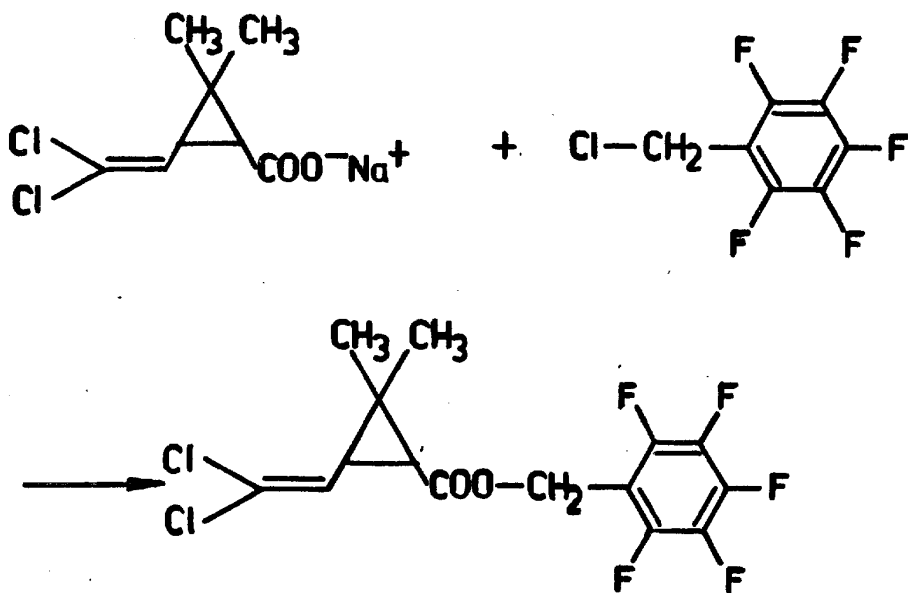
(III¹)(III²)(III³)(III⁴)(III⁵)(III⁶)(III⁷)



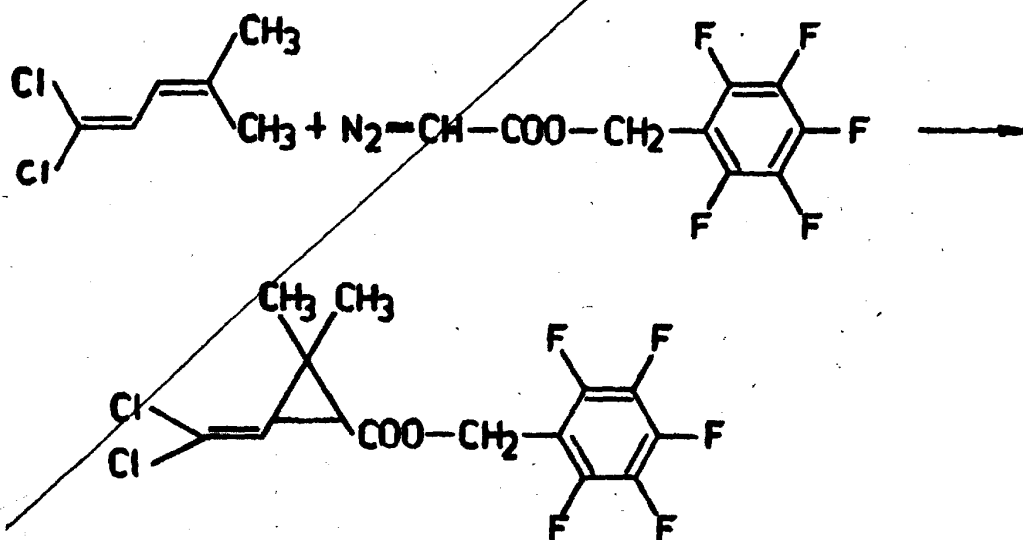
a.) reakcióvázlat



b.) reakcióvázlat



c.) reakcióvázlat



d.) reakcióvázlat

