

8363/90

10944

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

53.236/ZE

-55961-

Kivonat

Hatóanyagként tiazolil-5-karbonamid-származékokat tartalmazó ~~kártovábbító~~ ^{FUNGICID} eszközök és eljárás a hatóanyagok előállítására

CIBA-GEIGY AG., BASEL, SVÁJC

A bejelentés napja: 1990. 12. 20.

Elsőbbségei: 1989. 12. 21. /4580/89-0 sz./

1990. 10. 26. /3425/90-0 sz./

SVÁJC

A találmány hatóanyagként tiazolil-5-karbonamid-származékokat tartalmazó ~~kártovábbító~~ ^{FUNGICID} eszközökre és a hatóanyagok előállítására alkalmas eljárásra vonatkozik.

A találmány szerinti ~~kártovábbító~~ ^{FUNGICID} eszközök hatóanyagként legalább egy /I/ általános képletű tiazolil-5-karbonamid-származékot vagy tiazolil-5-karbonamid-savaddíciós sóit vagy -fémkomplexet, e képletben

R_3 jelentése 2-furanil-, 2-tienil-, 3-furanil- vagy 3-tienil-csoport;

R_1 és R_2 egymástól függetlenül

a/ 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy metil- vagy metiltio-csoporttal van helyettesítve,

b/ $-CH_2-X-R_4$ általános képletű csoport, és

- 2 -

c/ a két R_1 és R_2 szubsztituens egyike hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport lehet, mimellett továbbá

X oxigén- vagy kénatomot képvisel,

R_4 jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy halogénatommal helyettesített, vagy abban az esetben, ha R_4 jelentése 2 - 4 szénatomos alkilcsoport, akkor 1 - 3 szénatomos alkoxicssoporttal is lehet helyettesítve, vagy R_4 jelentése 3 - 4 szénatomos alkenilcsoport, 3 - 4 szénatomos alkinilcsoport vagy fenil- vagy benzilcsoport, amelynek az aromás gyűrűje helyettesítetlen vagy halogénatommal, 1 - 2 szénatomos alkilcsoporttal, 1 - 2 szénatomos alkoxicssoporttal, $-CF_3$ vagy $-NO_2$ csoporttal helyettesítve lehet,

~~valamint a kártevőirtőszerek előállításánál szokásosan alkalmazott szilárd vagy folyékony vivőanyagot vagy hígítószeret, adott esetben felületaktív és/vagy más segédanyagot és kívánt esetben más hatóanyagot tartalmaznak.~~

8363/90

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

A 10904

-55961-

53.236/ZE

S.R.G. & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALSZINHÁZ U. 10.
TELEFON: 193-5733

NS205 : DOIN43/78
COTD 277/28

Hatóanyagként tiazolil-5-karbonamid-származékokat tartalmazó
~~fungicid~~ kártevőirtőszerek és eljárás a hatóanyagok előállítására

CIBA-GEIGY AG., BASEL, SVÁJC

Feltaláló: Dr. HUBELE Adolf, MAGDEN, SVÁJC

A bejelentés napja: 1990. 12. 20.

Elsőbbségei: 1989. 12. 21. /4580/89-0 sz./

1990. 10. 26. /3425/90-0 sz./

SVÁJC

A találmány hatóanyagként tiazolil-5-karbonamid-származékokat tartalmazó kártevőirtőszerekre és a hatóanyagok előállítására alkalmas eljárásra vonatkozik.

A találmány szerinti kártevőirtőszerek hatóanyagai új ve-

- 2 -

gyűletek. A találmány kiterjed a kártevőirtószerek előállítására és azok alkalmazására mikroorganizmusok, mindenek előtt növénykárosító mikroorganizmusok, elsősorban gombák irtására is.

A tiazolil-5-karbonamid-származékok az /I/ általános képletnek felelnek meg. Ebben a képletben

R_3 jelentése 2-furanil-, 2-tienil-, 3-furanil- vagy 3-tienil-csoport;

R_1 és R_2 egymástól függetlenül

a/ 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy metil- vagy metiltio-csoporttal helyettesített,

b/ $-\text{CH}_2-\text{X}-\text{R}_4$ általános képletű csoport, és

c/ a két R_1 vagy R_2 szubsztituens egyike hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport lehet, mimellett továbbá

X oxigén- vagy kénatomot képvisel,

R_4 jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy halogénatommal vagy abban az esetben, ha jelentése 2 - 4 szénatomos alkilcsoport, akkor 1 - 3 szénatomos alkoxics csoporttal is helyettesítve lehet, vagy R_4 jelentése 3 - 4 szénatomos alkenilcsoport, 3 - 4 szénatomos alkinilcsoport vagy fenil- vagy benzilcsoport, amelynek az aromás gyűrűje helyettesítetlen vagy halogénatommal, 1 - 2 szénatomos alkilcsoporttal, 1 - 2 szénatomos alkoxics csoporttal, $-\text{CF}_3$ vagy $-\text{NO}_2$ csoporttal helyettesítve lehet.

Magán az alkilcsoporton vagy egy másik szubsztituens részét alkotó alkilcsoporton, így halogén-alkil- vagy alkoxics csoport alkilrészén, az említett szénatomok száma szerint a következő alkil-

- 3 -

csoportokat értjük: metil-, etil-, propil- vagy butilcsoport, valamint ezek izomerjei, így az izopropil-, izobutil- vagy terc-butil- vagy szek-butil-csoport.

A halogén vagy halogénatom megjelölés fluor-, klór-, bróm- vagy jódatomra vonatkozik.

Valamely halogén-alkil-csoport egyszeresen halogénezett alkilcsoporttól egészen a perhalogénezett alkilcsoportig terjedő tartományba eső csoport lehet. Ilyen csoportok például a $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ vagy a CHBrCl csoport és hasonló csoportok.

Valamely cikloalkilcsoport a megadott szénatomok száma szerint például ciklopropil-, ciklobutil-, ciklopentil- vagy ciklohexilcsoport lehet.

Az /I/ általános képletnek megfelelő vegyületek szobahőmérsékleten olajok vagy szilárd anyagok, amelyek értékes mikrobicid hatásukkal tűnnek ki. Ezeket a vegyületeket a mezőgazdaságban vagy a rokon területeken használhatjuk fel növénykárosító mikroorganizmusok kifejlődésének vagy későbbi fejlődésének a gátlására vagy az ilyen növénykártevők irtására főként készítmények formájában. Az /I/ általános képletű vegyületeket hatóanyagként tartalmazó mikrobicid szerek kis alkalmazási koncentrációknál nem csak kiváló mikrobicid, különösen fungicid, hatásukkal tűnnek ki, hanem a haszonnövények is jól tűrik ezeket.

Az /I/ általános képletű vegyületek a nitrilcsoporthoz szomszédosan aszimmetrikus szénatomot tartalmaznak, így ezek a vegyületek szokásos módon optikai antipódokra hasíthatók szét. Ezek az antipódok különböző mikrobicid hatásokat mutatnak.

A találmány kiterjed mind az /I/ általános képletnek megfelelő szabad vegyületekre, mind ezeknek szerves vagy szervetlen savakkal alkotott addíciós sóira, mind pedig fémsókkal képezett komplexeire is.

A találmány szerinti sók különösen olyan addíciós sók, amelyeket ezek a vegyületek elfogadható szervetlen és szerves savakkal alkotnak. Ilyen savak például a hidrogénhalogenidek, így a hidrogénklorid, hidrogénbromid vagy a hidrogénjodid, a kénsav, a foszforsav, foszforossav, salétromsav, vagy a szerves savak, így az ecetsav, trifluor-ecetsav, triklór-ecetsav, propionsav, glikolsav, tiociánsav, tejsav, borostyánkősav, citromsav, benzoésav, fahéjsav, oxálsav, hangyasav, benzol-szulfonsav, p-toluol-szulfonsav, metán-szulfonsav, szalicilsav, a p-amino-szalicilsav, 2-fenoxi-benzoésav, 2-acetoxi-benzoésav vagy az 1,2-naftalin-diszulfonsav.

Az /I/ általános képletű vegyületek fémkomplexei az alapul szolgáló szerves molekulából és egy szervetlen vagy szerves fémsóból, például halogenidekből, nitrátokból, szulfátokból, foszfátokból, acetátokból, trifluor-acetátokból, triklór-acetátokból, propionátokból, tartarátokból, szulfonátokból, szalicilátokból, benzoátokból és hasonló sókból, a második főcsoport elemeinek, így a kalciumnak és a magnéziumnak a sóiból, valamint a harmadik és a negyedik főcsoportnak, így az alumíniumnak, az órnak vagy az ólomnak a sóiból, továbbá az elsőtől a nyolcadik főcsoportig terjedő elemek, így a króm, mangán, vas, kobalt, nikkel, réz, cink és hasonló fémek sóiból, állnak. Előnyösek a 4. periódus mellékcsoport-elemei. A fémek egyébként a különböző, éppen

a kívánalmaknak megfelelő értékűségükben létezhetnek. A fémkomplexek egy- vagy többgyűrűsek lehetnek, azaz egy vagy több szerves molekularészt tartalmazhatnak ligandként.

Az /I/ általános képletű, növényfungicid és inszekticid hatású vegyületek egy fontos csoportját alkotják azok a származékok, amelyekben az R_1 és R_2 szubsztituensek egyike 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy metilcsoporttal vagy metiltiocsoporttal helyettesített, a másika pedig

d/ ciklobutil-, ciklopropil-, metil-ciklopropil- vagy metiltio-ciklopropil-csoport,

e/ valamely $-CH_2-X-R_4$ általános képletű csoport, vagy

f/ hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, míg

R_3 jelentése, valamint X és R_4 jelentése az előzőekben megadottakkal egyezik.

Ezeket itt és a következőkben /IA/ vegyületcsoportnak nevezzük.

Ezek közül az /IA/ csoportba tartozó vegyületek közül különösen azokat említjük meg, amelyekben az R_1 és R_2 szubsztituensek egyike 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport, a másika pedig ciklobutil- vagy ciklopropilcsoport, míg R_3 a megadott jelentésű /IAA csoport/, és ezek közül ismét azok, amelyekben R_1 és R_2 ciklopropilcsoport.

Fontos vegyületek azok az /IA/ csoportba tartozó származékok, amelyekben

R_1 jelentése 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy helyettesítve van metil- vagy metiltio-

csoporttal,

R_2 hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy valamely $-CH_2-X-R_4$ általános képletű csoport,

X oxigén- vagy kénatom, és

R_4 jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy fluoratómmal van helyettesítve, vagy abban az esetben, ha jelentése 2 - 4 szénatomos alkilcsoport, akkor 1 - 3 szénatomos alkoxicssoporttal is lehet helyettesítve; vagy amelyben R_4 allil-, propargil-, fenil- vagy benzilcsoportot képvisel, mimellett az utóbb említett csoportok aromás gyűrűi helyettesíthetnek vagy egy vagy két szubsztituenssel lehetnek helyettesítve a fluor- vagy klóratom, a metil-, etil-, metoxi- vagy a $-CF_3$ csoportok közül kikerülő szubsztituenssel, míg

R_3 jelentése az előzőekben megadott /IB csoport/.

Előnyösek az /IB/ csoportnak azok a vegyületei, amelyekben X oxigénatomot jelent /IBB csoport/.

Fontos vegyületek az /IBB/ csoporton belül azok a származékok, amelyekben

R_1 ciklobutil-, ciklopropil-, metil-ciklopropil- vagy metiltio-ciklopropil-csoport,

R_2 hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy $-CH_2-O-R_4$ általános képletű csoport, amelyben R_4 jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy fluoratómmal, metoxi- vagy etoxicssoporttal van helyettesítve, vagy amelyben R_4 allil-, propargil-, fenil-, klór-fenil-, fluor-fenil-, benzil-, klór-benzil- vagy fluor-benzil-csoport /= Ib alcsoport/.

- 7 -

Az /Ib/ alcsoporton belül azok a vegyületek előnyösek, amelyekben

R_1 ciklopropilcsoport,

R_2 hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy $-\text{CH}_2-\text{O}-R_4$ általános képletű csoport, amelyben

R_4 metil-, etil-, fluor-metil-, difluor-metil-, trifluor-metil-, allil-, propargil-, fenil- vagy benzilcsoport, míg

R_3 jelentése az előzőekben megadott /Ibb alcsoport/.

Az /Ibb/ csoporton belül előnyösek különösen azok a vegyületek, amelyekben

R_2 hidrogénatom, 1 - 3 szénatomos alkilcsoport, metoxi-metil-csoport vagy etoxi-metil-csoport.

Fontos vegyületek azok az /Ia/ csoportbeli vegyületek is, amelyekben

R_1 hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy a $-\text{CH}_2-\text{X}-R_4$ általános képletű csoport, amelyben

X oxigén- vagy kénatom, és

R_4 jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy fluoratómmal van helyettesítve, vagy abban az esetben, ha R_4 jelentése 2 - 4 szénatomos alkilcsoport, akkor 1 - 3 szénatomos alkoxicsoporttal is lehet helyettesítve; vagy amelyben R_4 allil-, propargil-, fenil- vagy benzilcsoport, mivellet az utóbb említett csoportok aromás gyűrűi helyettesíthetnek vagy egy vagy két olyan szubsztituenssel lehetnek helyettesítve, amely a fluor- vagy klóratom, metil-, etil-, metoxi- vagy a $-\text{CF}_3$ csoportok közül kerül ki, míg

R_2 jelentése 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport, amely

helyettesítetlen vagy metil- vagy metiltio-csoporttal van helyettesítve, míg

R_3 jelentése az előzőekben megadott /IC csoport/, különösen pedig olyan csoportok, amelyekben X oxigénatomot jelent /ICC csoport/.

Az /ICC/ csoporton belül azok a vegyületek részesülnek előnybe, amelyekben

R_1 hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, vagy $-\text{CH}_2-\text{O}-R_4$ általános képletű csoport,

R_2 ciklobutil-, ciklopropil-, metil-ciklopropil- vagy metiltio-ciklopropil-csoport, és

R_4 jelentése olyan 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy fluoratómmal helyettesített, vagy abban az esetben, ha R_4 jelentése 2 - 4 szénatomos alkilcsoport, akkor metoxi- vagy etoxicssoporttal is lehet helyettesítve; ahol továbbá

R_4 allil-, propargil-, fenil-, klór-fenil-, fluor-fenil-, benzil-, klór-benzil- vagy fluor-benzil-csoport, míg

R_3 jelentése az előzőekben megadott /Ic alcsoport/.

Különösen előnyös vegyületek az /Ic/ alcsoporton belül azok, amelyekben

R_2 ciklopropilcsoport, és

R_4 metil-, etil-, fluor-metil-, difluor-metil-, trifluor-metil-, allil-, propargil-, fenil-, illetve benzilcsoport /Icc alcsoport/.

Ezek közül különösen kiemeljük azokat a vegyületeket, amelyekben

R_1 hidrogénatom, 1 - 3 szénatomos alkilcsoport, metoxi-

- 9 -

-metil- vagy etoxi-metil-csoport.

Fontos vegyületek azok az /I/ általános képletnek megfelelő tiazolil-5-karbonamid-származékok is, amelyekben az R_1 és R_2 szubsztituensek egyike a $-\text{CH}_2-\text{X}-\text{R}_4$ általános képletű csoport és a másik szubsztituens 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy $-\text{CH}_2-\text{X}-\text{R}_4$ általános képletű csoport, amelyben

X oxigénatom vagy kénatom,

R_3 jelentése az előzőekben megadott, és

R_4 jeletése olyan 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen, vagy fluoratómmal van helyettesítve, vagy abban az esetben, ha R_4 jelentése 2 - 4 szénatomos alkilcsoport, akkor 1 - 3 szénatomos alkoxics csoporttal is helyettesítve lehet; vagy R_4 allil-, propargil-, fenil- vagy benzilcsoport, mivellett az utóbb megnevezett csoportok aromás gyűrűi helyettesítetlenek vagy egy vagy két szubsztituenssel helyettesítve lehetnek a fluor- vagy klóratom, a metil-, etil-, metoxi- vagy $-\text{CF}_3$ csoportok közül /= ID alcsoport/.

Az /ID/ alcsoport vegyületei közül ki kell emelnünk azokat, amelyekben

R_1 jelentése $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_4$ általános képletű csoport,

R_2 hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy egy $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_4$ általános képletű csoport,

R_3 jelentése a megadottakkal egyezik, és

R_4 olyan 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy fluoratómmal, metoxi- vagy etoxics csoporttal helyettesített, vagy amelyben R_4 allil-, propargil-, fenil-, klór-fe-

- 10 -

nil-, fluor-fenil-, benzil-, klór-benzil- vagy fluor-benzil-csoport /IDD alcsoport/.

Az /IDD/ alcsoportban előnyösek azok az /I/ általános képletnek megfelelő vegyületek, amelyekben

R_4 metil-, etil-, fluor-metil-, difluor-metil-, trifluor-metil, allil-, propargil-, fenil- vagy benzilcsoport /Id alcsoport/.

Különösen előnyösek az utóbb említett /Id/ alcsoportból azok a vegyületek, amelyekben

R_2 hidrogénatom vagy 1 - 3 szénatomos alkilcsoport.

Elsősorban előnyösek az /Id/ alcsoportból azok a vegyületek is, amelyekben

R_1 és R_2 egymástól függetlenül metoxi-metil- vagy etoxi-metil-csoportot jelent.

Az /ID/ csoport vegyületei közül kiemeljük továbbá azokat a származékokat, amelyekben

R_1 hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy egy $-CH_2-O-R_4$ általános képletű csoport,

R_2 $-CH_2-O-R_4$ általános képletű csoport,

R_3 jelentése az előzőekben megadott, és

R_4 olyan 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesíthető fluoratómmal, metoxi- vagy etoxicsoporttal van helyettesítve, továbbá R_4 jelentése allil-, propargil-, fenil-, klór-fenil-, fluor-fenil-, benzil-, klór-benzil- vagy fluor-benzil-csoport /IE alcsoport/.

Az /IE/ alcsoport vegyületei közül előnyösek azok a származékok, amelyekben

R_4 metil-, etil-, fluor-metil-, difluor-metil-, trifluor-metil-, allil-, propargil-, fenil- vagy benzilcsoport /IEE alcsoport/.

Különösen előnyösek az /IEE/ csoport vegyületei közül azok a származékok, amelyekben

R_1 hidrogénatom vagy 1 - 3 szénatomos alkilcsoport.

A találmány szerinti növényfungicid készítmények közül fontosak azok, amelyeknek az /I/ általános képletű hatóanyagaiban

a/ R_1 jelentése $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{izo-C}_3\text{H}_7$, $-\text{CH}_2\text{-OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$ vagy $-\text{CH}_2\text{-O-CHF}_2$ vagy ciklopropilcsoport, és

R_2 ciklopropilcsoport, vagy

b/ R_1 jelentése $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{-O-CHF}_2$ vagy ciklopropilcsoport és

R_2 jelentése 1 - 3 szénatomos alkilcsoport, míg

R_3 jelentése az előzőekben megadott /alfa-alcsoport/.

Az alfa-alcsoport vegyületei közül az előnyös alcsoportokból előnyösek azok a származékok, amelyekben

R_1 jelentése $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$ vagy $\text{izo-C}_3\text{H}_7$ csoport, és

R_2 ciklopropilcsoport /béta-alcsoport/.

Előnyösek továbbá az alfa-alcsoportba tartozó vegyületek közül azok a származékok, amelyekben

R_1 jelentése $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$ vagy a ciklopropilcsoport és

R_2 jelentése $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{izo-C}_3\text{H}_7$ vagy ciklopropilcsoport /gamma-alcsoport/.

Az /I/ általános képletű tiazolil-5-karbonamid-származékokat a találmány értelmében úgy állítjuk elő, hogy valamely /V/

- 12 -

általános képletű tiazolil-5-karbonsavat vagy karbonsavhalogenidet, -észttert vagy -anhidridet egy /II/ általános képletű aminoacetonitrillel reagáltatunk valamely kondenzálószer, illetve savmegkötőszer jelenlétében vagy anélkül, mimellett e képletekben R_1 , R_2 és R_3 szubsztituensek jelentése az /I/ általános képletnél megadottakkal egyezik.

Az eljárás folyamán célszerű, ha a /II/ általános képletnek megfelelő aminokomponenst kis feleslegben alkalmazzuk az /V/ általános képletű komponensre számítva. Előnyösen legfeljebb 2 mólegyenértéknyi felesleget használunk.

Savhalogeniden előnyösen kloridot, bromidot vagy jodidot értünk. Savészterek a gyengén reakcióképes származékai az 1 - 6 szénatomos alkoholoknak, így például a metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, terc-butil- és amilészterek, valamint hasonló észterek lehetnek. Az /V/ általános képletű vegyületek reakcióját a /II/ általános képletű vegyületekkel kondenzálószer, illetve savmegkötőszer /protonakceptor/ nélkül vagy előnyösen ezek jelenlétében vitelezzük ki.

Az /V/ általános képletű savhalogenidet in situ is előállíthatjuk tiazolil-5-karbonsavból, ha ezt a /II/ általános képletű reagensekkel reagáltatjuk tionil-halogenid, például SOCl_2 , és imidazol jelenlétében. Ezek az eljárásváltozatok szintén a találmány körébe tartoznak.

A reakciót hőmérséklet -20°C -tól 150°C -ig, előnyösen -5°C -tól 80°C -ig terjedő hőmérséklettartományban változik.

Protonakceptorokként alkalmasak például a szervetlen vagy a szerves bázisok, így például az alkálifém- vagy alkáliföldfém-

vegyületek, például a lítium-, nátrium-, kálium-, magnézium-, kalcium-, stroncium- és a bárium-hidroxidok, -oxidok vagy -karbonátok, de a hidridek is, így például a nátrium-hidrid. Szerves bázisokként például a tercier-aminok, így a trietil-amin, trietilén-diamin, piridin, 4-dimetil-aminopiridin jöhetnek számításba.

Jöllehet nem szükségszerű követelmény, de a reakcióhoz előnyösen alkalmazhatunk oldó-, illetve higítószereket. Ilyenek például a következők: halogénezett szénhidrogének, különösen klórozott szénhidrogének, így a tetraklór-etilén, tetraklór-etán, diklór-propán, metilén-klorid, diklór-bután, kloroform, széntetrazoklorid, triklór-etán, triklór-etilén, pentaklór-etán, 1,2-diklór-etán, 1,1-diklór-etán, 1,2-cisz-diklór-etilén, klór-benzol-fluor-benzol, bróm-benzol, diklór-benzol, dibrómbenzol, klór-toluol, triklór-toluol; éterek, így az etil-propil-éter, metil-terc-butil-éter, n-butyl-etyl-éter, di-n-butyl-éter, di-izobutyl-éter, di-izoamil-éter, di-izopropil-éter, anizol, ciklohexil-metil-éter, dietil-éter, etilén-glikol-dimetil-éter, tetrahydrofuran, dioxán, tioanizol, diklór-dietil-éter; nitroszénhidrogének, így a nitrometán, nitroetán, nitrobenzol, klór-nitrobenzol, o-nitro-toluol; nitrilek, így az acetonitril, butironitril, izobutironitril, benzonitril, m-klór-benzonitril; alifás vagy cikloalifás szénhidrogének, így a heptán, hexán, oktán, nonán, cimol, 70 C° és 190 C° közötti forrástartományú benzínfrakciók, ciklohexán, metil-ciklohexán, dekalin, petroléter, ligroin, trimetil-pentán, így a 2,3,3-trimetil-pentán; észterek, így az etil-acetát, acetecet-észter, izobutyl-acetát; amidok, például a formamid, metil-

-formamid, dimetil-formamid; ketonok, így az aceton, metil-etil-keton; és adott esetben a víz is. Az elmített oldó- és higítószerek elegyei is számításba jönnek.

A /II/ általános képletnek megfelelő kiindulási vegyületeket Strecker-szintézis szerint állítjuk elő, amely abban áll, hogy a /III/ általános képletű aldehidet kéksavval, illetve alkálifém-cianiddal /például nátrium-cianiddal/ reagáltatjuk ammónia vagy valamely ammóniumsó jelenlétében. A folyamatot az A/ reakcióvázlat mutatja.

Előnyösen és célszerűen valamely bineroldószer-rendszert alkalmazunk, amely egyrészt valamely éterből /dietyl-éter, dioxán, THF és hasonló/ vagy egy aromás szénhidrogénből /benzol-toluol, xilol/ és másrészt vízből áll. A reakciót 0 C° és 100 C° közötti hőmérsékleten hajtjuk végre.

Az /V/ általános képletnek megfelelő kiindulási anyagokat úgy állítjuk elő, hogy valamely /VI/ általános képletű tioamidot egy /VII/ általános képletű α -halogén- β -ketoészterrel reagáltatunk és így /Va/ általános képletű tiazolil-5-karbonsavészterhez jutunk, e képletben R' jelentése 1 - 6 szénatomos szénhidrogén, majd kívánt esetben ennek elszapponosítása után az /V/ általános képletnek megfelelő vegyületet kapjuk. A reakciót protonos oldószerben, így alkoholban, vagy protonmentes oldószerben, így benzolban, toluolban, ciklohexánban és hasonlóban vitelezzük ki. Bizonyos esetekben szükséges protonmegkötő, így Na-acetát/ecetsav vagy valamely tercier bázis /például piridin, trietyl-amin és hasonló/ használata a reakciónál. A reakciót először -60 C° és 40 C° közötti, előnyösen -20 C° és 20 C°

közötti hőmérsékleten hajtjuk végre. Ezt követően a reakcióelegyet $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti, előnyösen $50 - 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti, hőmérsékletre melegítjük. Abban az esetben, ha például benzolban, toluolban vagy ciklohexánban dolgozunk, a képződő vizet egy vízleválasztóval eltávolítjuk /B₁ reakcióvázlat/.

Egy más eljárásváltozat szerint az /V/ általános képletű közbelső vegyületet úgy is előállíthatjuk, hogy a /VI/ általános képletű tioamidot először egy /VIII/ általános képletű sav-halogeniddal egy /IX/ általános képletű N-acil-tioamiddá acilezzük. A folyamatot a B₂/reakcióvázlat szemlélteti.

Ennél az eljárásváltozatnál valamely közömbös oldószerben, így acetonitrilban vagy tetrahidrofuránban dolgozunk. Protonmegkötő szerként terciet bázist, így trietil-amint, piridint, 4-dimetil-aminopiridint és hasonló anyagokat használunk. A reakciót $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő hőmérséklettartományban, előnyösen $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten hajtjuk végre. Ezután a /IX/ általános képletű vegyületet /X/ általános képletű halogénészterrel /Va/ általános képletű tiazolil-5-karbonsavészterre kondenzáljuk és utána, amennyiben kívánatos, szokásos módon /V/ általános képletű vegyületté alakítjuk. Ez utóbbi folyamatot a C/ reakcióvázlat mutatja.

A ciklizálásnál a /IX/ általános képletű N-acil-tioamidot valamely protonos oldószerben /így például rövidszénláncú alkoholban/ vagy protonmentes oldószerben alkoholáttal /például $\text{CH}_3\text{-O-Na}$ -val/ vagy NaH -val kezeljük $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig, előnyösen $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő hőmérséklettartományban és ezt követően /X/ általános képletű halogénészterrel reagáltatjuk

- 16 -

-20 °C és 30 °C közötti, előnyösen -10 °C és 10 °C közötti hőmérsékleten. A reakcióvizet több óra hosszat 40 °C-tól 120 °C-ig, előnyösen 60 °C-tól 100 °C-ig terjedő hőmérsékleten melegítjük.

Az előzőekben megadott /Va/ - /X/ általános képletekben R_1 és R_2 jelentése az /I/ általános képletnél megadottakkal egyezik.

A leírt eljárásváltozatok, úgyszintén a megadott részlépések ugyancsak a találmány oltalmi körébe tartoznak.

Az /V/ általános képletű új közbenső vegyületek, valamint az 1 - 6 szénatomos alkoholokkal alkotott észterek, további részei a találmánynak, különösen pedig azok, amelyekben R_1 és R_2 az alfa-alcsoportra megadott jelentéssel rendelkeznek.

Meglepő módon azt találtuk, hogy az /I/ általános képletű vegyületek egy a gyakorlati szükségletre nagyon kedvező biocid spektrumot mutatnak patogén mikroorganizmusok, különösen gombák irtására. Ezek a vegyületek nagyon előnyös preventív, kuratív és különösen szisztémás tulajdonságokkal rendelkeznek és számos haszonnövény védelmére alkalmazhatók elsősorban készítmények formájában. Az /I/ általános képletű vegyületeket hatóanyagokként tartalmazó kártevőirtószerekkel a növényeken vagy a növényrészeken /terményeken, gyümölcsökön, virágokon, lombozaton, szárazokon, gumókon, gyökereken/ a különböző haszonnövénykultúrákban élősködő kártevők károsító hatása csökkenthető vagy ezek a kártevők elpusztíthatók, mimellett a később kifejlődő növényrészek is védettek maradnak a fitopatogén mikroorganizmusokkal szemben.

Az /I/ általános képletű vegyületek, elsősorban pedig az

ilyen vegyületeket hatóanyagként tartalmazó kártevőirtószerek a következő osztályokhoz tartozó fitopatogén gombák ellen hatásosak:

Fungi imperfecti /különösen Botrytis, továbbá Pyricularia, Helminthosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora és Alternaria/; Basidiomycetes /például Rhizoctonia, Hemileia, Puccinia/. Ezenkívül hatásosak a készítmények az Ascomyceta osztályba tartozó kártevők /például Venturia és Erysiphe, Podosphaera, Monilinia, Unicula/ ellen, mindenek előtt azonban az Oomyceta osztály /például Phytophthora, Peronospora, Bremia, Pythium, Plasmopara/ ellen. Az /I/ általános képletű vegyületeket hatóanyagként tartalmazó készítmények használhatók továbbá csávázószerekként is /gyümölcsök, gumók, szemek/ és növénydugványok kezelésére gombafertőzésekkel szembeni védelemre, valamint a talajban élő fitopatogén gombák ellen.

A találmány kiterjed a találmány szerinti kártevőirtószerek alkalmazására a mezőgazdaság területén, különösen növényvédő szerekként, de használhatók a rokon területeken is.

A találmány magában foglalja továbbá ezeknek a kártevőirtószereknek az előállítását is, amely abban áll, hogy a hatóanyagot alaposan összekeverjük egy vagy több, a leírásban ismertetésre kerülő, anyaggal, illetve anyagcsoporttal.

Az itt leírt növényvédő alkalmazásnál számba jövő célkulturákként például a következő növényfajták jönnek számításba: gabonafélék /búza, árpa, rozs, zab, rizs, kukorica, köles és rokon fajták/; répafélék /cukor- és takarmányrépa/; almástermésű, csonthéjas és bogyógyümölcsök /alma, körte szilva, ősziba-

rack, mandula, cseresznye, szamóca, egres, málna, szeder/; hüvelyes termények /bab, lencse, borsó, szója/; olajos növények /repce, mustár, mák, olajfa, napraforgó, kókuszdió, ricinus, kakaóbab, földimogyoró/; uborkafélék /tök, uborka, dinnyefajták/; rostnövények /gyapot, kender, len, juta/; citrusfélék /narancs, citrom, grapefruit, mandarin/; zöldségfélék /spenót, fejjessaláta, spárga, kalarábé és más káposztafélék, murokrépa, hagyma, paradicsom, sárgarépa, paprika/; babérnövények /avokádó, fahéj, kámfor/ vagy más növények, így a dohány, diófélék, kávé, cukornád, tea, bors, szőlő, komló, tojásgyümölcsök, banán- és természetes kaucsukfák, valamint dísznövények.

Az /I/ általános képletnek megfelelő hatóanyagokat készítményekként alkalmazzuk és egyidejűleg vagy egymást követően további hatóanyagokkal együtt vihetjük rá azokat a kezelendő felületre vagy a növényre. Ezek a további hatóanyagok lehetnek műtrágyák, nyomelemeket közvetítő anyagok vagy más, a növény-növekedést befolyásoló készítmények. Ennek megfelelően szelektív herbicid, valamint inszekticid, fungicid, baktericid, nematocid, molluszkicid hatóanyagok vagy több ilyen készítmény elegyei a formálótechnikában szokásos vivőanyagokkal, tenzidekkel vagy más alkalmazást segítő adalékanyagokkal együtt használhatók a találmány szerinti készítményekkel.

Az alkalmas vivőanyagok és adalékanyagok szilárdak vagy folyékonyak lehetnek és megfelelnek a formálótechnikában használható és a célnak megfelelő anyagoknak. Ilyenek például a természetes vagy regenerált anyagok, oldó-, diszpergáló-, nedvesítő-,

tapadásjavító-, sűrítő-, kötő- vagy trágyázószerek.

Egy előnyös módszer az /I/ általános képletű hatóanyagoknak, illetve agrokémiai szereknek, amelyek legalább egy ilyen hatóanyagot tartalmaznak, a felvitelére a levélzetre történő rápermetezés /levélkezelés/. Az alkalmazás gyakorisága és a felhasználásra kerülő hatóanyagmennyiség az illető kártevő által történő megtámadottság mértékéhez igazodik. Az /I/ általános képletű hatóanyagok azonban a talajból a gyökérzeten keresztül is bejuthatnak a növényekbe /szisztémás hatás/, miután a növények telephelyét átítattuk valamely folyékony készítménnyel vagy az anyagot szilárd formába bevisszük a talajba, például granulátum formájában /talajkezelés/. Vizes rizstermelésnél ilyen granulátumokat az elárasztott rizsföldek árasztóvízéhez adagolhatjuk. Az /I/ általános képletnek megfelelő hatóanyagokat a vetőmagokra is felvihetjük /bevonás = coating/ oly módon, hogy a vetőmagot átítatjuk a hatóanyag folyékony készítményével vagy bevonjuk a hatóanyagot tartalmazó szilárd anyaggal.

Az /I/ általános képletű vegyületeket változatlan formában is alkalmazhatjuk, előnyösen a formálási technikában szokásos segédanyagokkal készített szerek formájában alkalmazzuk. Alkalmazás céljára a szereket célszerűen például emulgeálható koncentrátumokként, kenhető pasztákként, közvetlenül vagy hígítás után permetezhető oldatokként, hígított emulziókként, permetezhető porokként, oldható porokként, szórható szereként, granulátumokként vagy kapszulázott alakban, például polimer anyagokban, ismert módon készíthetjük el. Az alkalmazási módokat, így a permetezést, ködösítést, porozást, szórást, bevonást vagy az

öntözést, valamint a szer fajtáját a kívánt célnak és a adott körülményeknek megfelelően választjuk meg. A kedvező alkalmazási mennyiségek általában 50 g és 5 kg hatóanyag között változnak hektáronként, de az előnyös mennyiség 25 g és 2 kg hatóanyag között van hektároként, különösen pedig 30 - 300 g/ha.

A készítményeket, azaz az /I/ általános képletnek megfelelő hatóanyagot és adott esetben szilárd vagy folyaékony adalékanyagot tartalmazó szereket, formákat és összetételeket, ismert módon állítjuk elő, például a hatóanyagokat a töltőanyagokkal, így például a hígító- vagy oldószerekkel, szilárd vivőanyagokkal és adott esetben felületaktiv vegyületekkel /tenzidekkel/ alaposan összekeverjük és/vagy összeőröljük.

Oldószerekként számításba jönnek: aromás szénhidrogének, előnyösen a 8 - 12 szénatomos frakciók, így például a xilolelegyek vagy helyettesített naftalinok, ftálsavészterek, így a di-butil- vagy dioktil-ftalát, alifás szénhidrogének így a ciklohexán vagy a paraffinok, alkoholok és glikolok, valamint ezek éterei és észterei, így az etanol, etilén-glikol, etilén-glikol-monometil- vagy etiléter, ketonok, így a ciklohexanon, erősen poláros oldószerek, így az N-metil-2-pirrolidon, dimetil-szulf-oxid vagy a dimetil-formamid, valamint adott esetben epoxidált növényolajok, így epoxidált kókuszdióolaj vagy szójaolaj; vagy a víz.

Szilárd vivőanyagokként a szórható porok és a diszpergálható porok számára rendszerint természetes kőzetliszteket alkalmazunk, így kalcitot, talkumot, kaolint, montmorilonitot vagy attapulgitot.

Különösen előnyös alkalmazást segítő adakékanyagok, amelyek az alkalmazott mennyiség nagymértvű csökkenéséhez vezethetnek, továbbá a természetes /állati vagy növényi/ vagy szintetikus foszfolipidek a kefalin és a lecitin sorból, amelyeket például a szójababból nyehetünk.

Felületaktiv vegyületekként a folmálandó /I/ általános képletű hatóanyag fajtája szerint nemionos, kationos és/vagy anionos tenzidek jönnek számításba, amelyek jó emulgeáló, diszpergáló és nedvesítő tulajdonságokkal rendelkeznek. Tenzideken tenzidelegyeket is értünk.

Alkalmas anionos tenzidek az úgynevezett vízoldható szappanok, valamint a vízoldható szintetikus felületaktiv vegyületek is lehetnek.

Szappanokként a nagyobb /10 - 20 szénatomos/ zsírsavak alkálifém-, alkáliföldfém- vagy adott esetben helyettesített ammóniumsói, így például az olaj- vagy sztearinsav, vagy a természetes zsírsavelegek, amelyek például a kókuszduóolajból vagy a tallolajból kaphatók, Na- vagy K-sói használhatók. Megemlítjük még a zsírsav-metil-laurinsavakat is.

Nemionos tenzidekként alifás vagy cikloalifás alkoholok, telített vagy telítetlen zsírsavak és alkil-fenolok poliglikol-éter-származékai jönnek számításba, amelyek 3 - 30 glikol-éter-csoportot és 8 - 20 szénatomot tartalmazhatnak az /alifás/ szénhidrogénrészben és 6 - 18 szénatomot az alkil-fenolok alkil-részében.

Nemionos tenzidekként például a nonilfenol-polietoxi-etanolokat, a ricinusolaj-poliglikol-étereket, a polipropilén-po-

lietilénoxi-adduktumokat, a tributil-fenoxi-polietilén-etanolt, a polietilén-glikolt és az oktil-fenoxi-poliétoxi-etanolt említjük meg.

Számításba jönnek továbbá a polioxietilén-szorbitán zsírsavészterei, így a polioxietilén-szorbitán-trioleát.

Kationos tenzidek mindenek előtt azok a kvaterner ammónium-sók, amelyek N-szubsztituensekként legalább egy 8 - 22 szénatomos alkilcsoportot tartalmaznak és további szubsztituensekként rövidszénláncú, adott esetben halogénezett alkil-, benzil- vagy rövidszénláncú hidroxil-alkil-csoportokat foglalnak magukban.

További - a formáló technikában használatos - tenzidek a szakember előtt ismertek vagy az idevágó szakirodalomból megismerhetők.

A formáló technikában használatos anionos, nemionos vagy kationos tenzidek ugyancsak ismertek a szakemberek előtt vagy könnyen megismerhetők az idevágó szakirodalomból, amelyek például a következők lehetnek:

- "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", Mc Publishing Corp., Glen Rock, New Jersey, 1988.
- M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-1981.
- Dr. Helmut Stache "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien 1981.

A mezőgazdasági készítmények rendszerint 0,1 - 99 tömeg %, különösen 0,1 - 95 tömeg % /I/ általános képletnek megfelelő hatóanyagot. 99,9 - 1 tömeg %, különösen 99,9 - 5 tömeg % szil-

- 23 -

lárd vagy folyékony adalékanyagot és 0 - 25 tömeg %, különösen 0,1 - 25 tömeg % tenzidet tartalmaznak.

Kereskedelmi árukként inkább a koncentrált szerek részesülnek előnyben, a végső felhasználók rendszerint a hígított szereket használják szívesebben.

A találmány szerinti kártevőirtószerek további adalékokat, így stabilizáló szereket, habzásgátlókat, viszkozitást szabályozó anyagokat, kötőanyagokat, tapadást javító anyagokat, valamint műtrágyákat vagy más - különleges célokat szolgáló - anyagokat is tartalmazhatnak.

A következő példák a találmány közelebbi bemutatására szolgálnak, de a találmány oltalmi köre nem korlátozódik csupán a leírtakra. Az előzőekben, a példákban és a következőkben, valamint az igénypontokban a részek, százalékok és az arányok tömegrészeket, tömegszázalékokat és tömegarányokat jelentenek, amennyiben másként nem adjuk meg.

Előállítási példák

1. előállítási példa

a/ 2-metoxi-metil-4-metiltiazol-5-karbonsavetilészter
előállítása

V_1 / képletű vegyület

31,3 g 2-klór-ecetsav-etilészterhez 400 ml benzolban szobahőmérsékleten erőteljes keverés közben hozzáadunk 20 g metoxitioacetamidot és vízleválasztó alkalmazása mellett ezt követően

- 24 -

4 1/2 óra hosszat visszafolyatás közben melegítjük az elegyet. Szobahőmérsékletre történő lehűlés után a benzolos reakcióoldatot 500 ml etil-acetáttal hígítjuk, 80 - 80 ml 10 %-os nátrium-karbonát-oldattal kétszer és 50 - 50 ml vízzel ugyancsak kétszer mossuk, nátrium-szulfát felett szárítjuk és szűrjük, majd az oldószerelegyet lepároljuk. A visszamaradó sárga színű olajat diizopropil-éterrel eldörzsöljük és így megindítjuk a kristályosodást. A beige színű kristályos termék 36 - 37 °C-on olvad.

b/ 2-metoxi-metil-4-metiltiazol-5-karbonsav előállítása

N_2 / képletű vegyület

22,1 g 2-metoxi-metil-4-metiltiazol-5-karbonsav-etilészterhez szobahőmérsékleten hozzáadunk 6,7 g 85 %-os kálium-hidroxidot 100 ml etanolban oldva és ezt követően az elegyet 18 óra hosszat visszafolyatás közben melegítjük. Az elegy lehűlése után az etanolt lepároljuk és a maradékot 200 ml vízben oldjuk. Az oldatot aktivszénnel elkeverjük és az elegyet Hyflo-n szűrjük, majd a szűrletet hidrogénkloriddal erőteljes keverés közben megsavanyítjuk. A kivált sárgás színű kristályokat szűréssel elkülönítjük, vízzel mossuk és szárítjuk, majd tetrahidrofurán/petroléter-elegyből átkristályosítjuk. A tetrahidrofuránt és a petrolétert 10:1 arányban alkalmazzuk és az átkristályosítást 30 - 45 °C hőmérséklettartományban végezzük. Ily módon sárgás színű kristályos anyagot kapunk, amely 168 - 169,5 °C-on olvad.

- 25 -

c/ 2-/2-metoxi-metil-3-metil-tiazolil-5-karbonilamino/-2-
-/3-tienil/-acetonitril előállítása

/68. számú vegyület/

3,5 g metoxi-metil-4-metiltiazol-5-karbonsavhoz 40 ml piridinben keverés közben 0 C°-on 1/4 óra leforgása alatt hozzá-
csepegtetünk 2,38 g tionil-kloridot. Az elegyet 0 C°-on kever-
jük 1 óra hosszat, utána hozzáadunk 3,5 g 2-/3-tienil/-amino-
acetonitril-hidrokloridot és az egészet 18 óra hosszat kever-
jük és közben nitrogéngázt vezetün át rajt. Ezután 200 ml je-
ges vizet és 100 ml etil-acetátot adunk az elegyhez keverés
közben és 50 ml tömény sósavval megsavanyítjuk, majd a szerves
fázist elkülönítjük és ismét extraháljuk 70 ml etil-acetáttal.
Az egyesített kivonatokat 100 - 100 ml 1 normál sósavoldattal
kétszer és 100 ml telített nátrium-hidrogénkarbonát-oldattal
egyszer mossuk, nátrium-szulfát felett szárítjuk, szűrjük és
az oldószert lepároljuk. A visszamaradó sárgás színű olajat di-
izopropil-éterrel eldörzsöljük és így megindítjuk a kristályo-
sodást. A heletkező halványsárga kristályos termék 111 - 113
C°-on olvad.

2. előállítási példa

2-/2-metil-4-ciklopropil-tiazol-5-karbonilamino/-2-/3-
-tienil/-acetinitril előállítása

/2. számú vegyület/

8,75g 2-/3-tienil/-aminoacetonitril-hidrokloridot 200 ml

- 26 -

etil-acetátban szuszpendálunk és a szuszpenziót 5°C -ra hűtjük, majd keverés közben 5 perc leforgása alatt hozzáadunk 12 g tri-
etil-amint. Az elegyet erőteljesen keverjük és 1 óra leforgása
alatt hozzácsepegtetünk 10 g 2-metil-4-ciklopropil-tiazol-5-kar-
bonsav-kloridot 100 ml etil-acetátban oldva -5°C -on és ezt kö-
vetően az egészer 2 óra hosszat még utánkeverjük szobahőmérsék-
leten. Ezután az elegyhez hozzáadunk 100 ml vizet és a vízes
fázist elkülönítjük. Az etil-acetátos oldatot még kétszer mos-
suk 50 - 50 ml vízzel, nátrium-szulfát felett szárítjuk, szűr-
jük és az oldószert lepároljuk. A visszamaradó olajat oszlop-
kromatográfiásan tisztítjuk szilikagélen, a futtatást 1:1 ará-
nyú tetrahidrofurán/hexán-eleggyel végezzük. A futtatószerelegy
lepárlása után először barnás színű olajat kapunk, amelyet
 $50 - 70^{\circ}\text{C}$ -on lepárolt petroléterrel kristályosodásra hozunk
és utána a kapott kristályokat hexán/diklór-metán elegyből ki-
kristályosítunk. A kapott beige színű kristályos termék $108 - 110$
 $^{\circ}\text{C}$ -on olvad.

Hasonló módon állítjuk elő a következő /I/ általános kép-
letnek megfelelő vegyületeket is, amelyeket az 1. táblázatban
foglalunk össze.

1. táblázat

/I/ általános képletű vegyületek

Q_1 = 2-furanil-csoport

Q_4 = 3-tienil-csoport

Q_2 = 3-furanil-csoport

CP = ciklopropilcsoport

Q_3 = 2-tienil-csoport

Vegy- száma	R_1	R_2	R_3	Fizikai állandók
1	H	CP	Q_1	
2	$-\text{CH}_3$	CP	Q_4	Op. 108-110 $^{\circ}\text{C}$
3	$-\text{C}_2\text{H}_5$	CP	Q_3	Op. 116-117 $^{\circ}\text{C}$
4	H	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
5	CP	CP	Q_4	Op. 93-95 $^{\circ}\text{C}$
6	H	CP	Q_4	
7	CP	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_1	
8	$-\text{CH}_3$	CP	Q_1	Op. 67-68 $^{\circ}\text{C}$
9	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	CP	Q_4	Op. 135-136,5 $^{\circ}\text{C}$
10	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
11	CP	H	Q_4	
12	$-\text{CH}_3$	CP	Q_2	Op. 91-93 $^{\circ}\text{C}$
13	/1/ csoport H		Q_4	
14	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	H	Q_1	
15	CP	$-\text{CH}_3$	Q_1	
16	CP	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
17	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
18	$-\text{CH}_3$	CP	Q_3	Op. 135-136 $^{\circ}\text{C}$

Vegy. száma	R_1	R_2	R_3	Fizikai állandók
19	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	Q_1	
20	ciklobutil	$-\text{CH}_3$	Q_4	
21	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	H	Q_4	
22	$-\text{CH}_3$	ciklobutil	Q_4	
23	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	CP	Q_4	
24	CP	$-\text{CH}_3$	Q_4	Op. 132-134 $^\circ\text{C}$
25	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	Q_4	
26	CP	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	Q_3	
27	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_1	
28	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	Q_4	
29	ciklohexil	$-\text{CH}_3$	Q_4	
30	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_1	
31	CP	$-\text{CH}_3$	Q_2	
32	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_3	Op. 77-81 $^\circ\text{C}$
33	CP	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	Q_1	
34	$-\text{C}_3\text{H}_7\text{-n}$	CP	Q_4	Op. 114-115 $^\circ\text{C}$
35	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	Q_1	Op. 80-81 $^\circ\text{C}$
36	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	H	Q_4	
37	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	Q_4	

Vegy. száma	R_1	R_2	R_3	Fizikai állandók
38	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$	$-\text{CH}_3$	Q_4	
39	CP	$-\text{CH}_3$	Q_3	Op. 127-130 $^{\circ}\text{C}$
40	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_2	
41	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
42	CP	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	Q_4	
43	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	H	Q_4	
44	$-\text{C}_3\text{H}_7\text{-n}$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
45	/2/ csoport	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
46	/2/ csoport	$-\text{CH}_3$	Q_4	
47	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	CP	Q_4	
48	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	Q_2	Op. 79-80 $^{\circ}\text{C}$
49	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
50	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$	Q_4	
51	/3/ csoport	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
52	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	H	Q_4	
53	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	Q_1	
54	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	Q_3	Op. 96-98 $^{\circ}\text{C}$
55	$-\text{C}_3\text{H}_7\text{-izo}$	CP	Q_4	Op. 132-133 $^{\circ}\text{C}$
56	/3/ csoport	$-\text{CH}_3$	Q_4	

Vegy. száma	R_1	R_2	R_3	Fizikai állandók
57	/1/ csoport	CP	Q_4	
58	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
59	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	Q_4	
60	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{CH}_3$	Q_4	
61	/4/ csoport	$-\text{CH}_3$	Q_4	
62	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	$-\text{CH}_3$	Q_4	
63	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	CP	Q_4	
64	/1/ csoport	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_1	
65	CP	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Q_1	
66	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$ -izo	Q_4	
67	/1/ csoport	$-\text{CH}_3$	Q_1	
68	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	Q_4	Op. 111-113 $^\circ\text{C}$
69	/5/ csoport	$-\text{CH}_3$	Q_4	
70	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	Q_1	
71	/1/ csoport	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
72	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_1	
73	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	Q_1	
74	/1/ csoport	$-\text{CH}_3$	Q_3	

Vegy. száma	R_1	R_2	R_3	Fizikai állandók
75	$-\text{C}_3\text{H}_7\text{-izo}$	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	Q_4	
76	/6/ csoport	$-\text{CH}_3$	Q_4	
77	CP	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Q_4	Op. 116-117,5 $^\circ\text{C}$
78	$-\text{C}_2\text{H}_5$	CP	Q_2	Op. 84-86 $^\circ\text{C}$
79	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	Q_2	
80	/1/ csoport	$-\text{CH}_3$	Q_2	
81	$-\text{C}_4\text{H}_9\text{-n}$	CP	Q_1	
82	/1/ csoport	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	Q_1	
83	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	Q_4	
84	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
85	/7/ csoport	$-\text{CH}_3$	Q_4	
86	CP	CP	Q_1	Op. 86-88 $^\circ\text{C}$
87	/1/ csoport	$-\text{CH}_3$	Q_4	
88	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	Q_4	
89	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	CP	Q_4	
90	$-\text{C}_2\text{H}_5$	CP	Q_4	Op. 81-83 $^\circ\text{C}$
91	/1/ csoport	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	Q_4	
92	$-\text{C}_4\text{H}_9\text{-n}$	CP	Q_4	
93	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	Q_3	$n_D^{25} = 1.5723$

Vegy. száma	R_1	R_2	R_3	Fizikai adatok
94	$-\text{C}_2\text{H}_5$	CP	Q_1	Op. 73-75 $^{\circ}\text{C}$
95	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	CP	Q_1	Op. 81-83 $^{\circ}\text{C}$
96	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	Q_4	
97	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_1	
98	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	Q_1	
99	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Q_4	
100	/1/ csoport	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Q_4	
101	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Q_4	
102	$-\text{CH}_2\text{OCH}-\text{C}_2\text{H}_5$ CH_3	$-\text{CH}_3$	Q_4	
103	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	Q_1	
104	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Q_4	Op. 111-112 $^{\circ}\text{C}$
105	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	Q_4	
106	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Q_4	
107	CP	$-\text{C}_3\text{H}_7$ -izo	Q_4	Op. 108-111 $^{\circ}\text{C}$
108	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	$-\text{C}_3\text{H}_7$ -izo	Q_1	
109	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Q_1	
110	$-\text{CH}_2\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	Q_2	olaj

Vegy. száma	R ₁	R ₂	R ₃	Fizikai állandók
111	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Q ₄	Op. 126-129 C°
112	/1/ csoport	-C ₃ H ₇ -n	Q ₄	
113	-CH ₂ OCH ₃	-C ₃ H ₇ -izo	Q ₄	
114	-CH ₂ OCHF ₂	-C ₃ H ₇ -izo	Q ₄	
115	-CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅	Q ₄	
116	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ -izo	Q ₄	
117	-CH ₂ OCH ₂ CF ₃	-CH ₃	Q ₁	
118	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Q ₃	Op. 96-97 C°
119	-CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅	Q ₃	Op. 78-83 C°
120	CP	-C ₂ H ₅	Q ₃	Op. 106-109 C°
121	-CH ₂ OCH ₃	CP	Q ₃	Op. 104-106 C°
122	-CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅	Q ₂	Op. 81-83 C°
123	-CH ₂ OCH ₃	CP	Q ₂	Op. 105-106 C°
124	-CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅	Q ₁	Op. 104-105 C°
125	-C ₃ H ₇ -izo	CP	Q ₁	Op. 89-92 C°
126	-C ₃ H ₇ -izo	CP	Q ₃	Op. 129-131 C°
127	-C ₃ H ₇ -izo	CP	Q ₂	Op. 109-110 C°
128	-C ₃ H ₇ -n	CP	Q ₁	Op. 86-87 C°

Vegy. száma	R_1	R_2	R_3	Fizikai állandók
129	$-C_3H_7-n$	CP	Q_3	Op. 74-76 C°
130	$-C_3H_7-n$	CP	Q_2	Op. 81-83 C°
131	$-CH_2OCHF_2$	$-CH_3$	Q_3	
132	$-CH_2OCHF_2$	$-C_2H_5$	Q_1	
133	$-CH_2OCHF_2$	$-C_2H_5$	Q_2	
134	$-CH_2OCHF_2$	$-C_2H_5$	Q_3	
135	$-CH_2OCHF_2$	CP	Q_1	
136	$-CH_2OCHF_2$	CP	Q_2	
137	$-CH_2OCHF_2$	CP	Q_3	
138	CP	CP	Q_2	Op. 103-105 C°
139	CP	CP	Q_3	Op. 123-126 C°
140	CP	$-C_3H_7-n$	Q_1	Op. 106-108 C°
141	CP	$-C_3H_7-izo$	Q_2	Op. 108-110 C°
142	CP	$-C_3H_7-izo$	Q_1	Op. 97-100 C°
143	$-CH_2OCH_3$	$-C_3H_7-izo$	Q_3	Op. 89 - 91 C°
144	CP	$-C_3H_7-n$	Q_2	Op. 111-114 C°
145	CP	$-C_3H_7-izo$	Q_3	Op. 101-103 C°
146	$-CH_2OC_2H_5$	CP	Q_1	Op. 116-118 C°
147	$-CH_2OCH_3$	$-C_3H_7-n$	Q_3	Op. 98-101 C°

Vegy. szám	R_1	R_2	R_3	Fizikai állandók
148	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	CP	Q_3	Op. 123-125 $^{\circ}\text{C}$
149	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7$ -izo	Q_1	Op. 87-90 $^{\circ}\text{C}$
150	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7$ -n	Q_1	Op. 91-94 $^{\circ}\text{C}$
151	CP	$-\text{C}_3\text{H}_7$ -n	Q_3	Op. 103-106 $^{\circ}\text{C}$
152	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7$ -n	Q_2	Op. 85-97 $^{\circ}\text{C}$
153	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7$ -izo	Q_2	Op. 93-95 $^{\circ}\text{C}$
154	CP	$-\text{C}_3\text{H}_7$ -n	Q_4	Op. 114-120 $^{\circ}\text{C}$
155	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7$ -n	Q_4	Op. 124-126 $^{\circ}\text{C}$
156	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	CP	Q_2	Op. 109-111 $^{\circ}\text{C}$

2. táblázat

/V/ általános képletű közbenső vegyületek

CP = ciklopropil

Vegy. száma	R_1	R_2	Fizikai állandók
2.1	CP	CH_3	Op. 198-200 $^{\circ}\text{C}$
2.2	CP	C_2H_5	Op. 96-97 $^{\circ}\text{C}$

Vegy. száma	R_1	R_2	Fizikai állandók
2.3	CP	C_3H_7-n	Op. 104-106 $^{\circ}C$
2.4	CP	C_3H_7-izo	Op. 84-87 $^{\circ}C$
2.5	CH_3	CP	Op. 190-191 $^{\circ}C$
2.6	C_2H_5	CP	Op. 158-159 $^{\circ}C$
2.7	C_3H_7-izo	CP	Op. 122-123 $^{\circ}C$
2.8	C_3H_7-n	CP	Op. 161-162 $^{\circ}C$
2.9	$-CH_2OCH_3$	CH_3	Op. 168-169,5 $^{\circ}C$
2.10	$-CH_2OCH_3$	C_2H_5	Op. 146-147 $^{\circ}C$
2.11	$-CH_2OCH_3$	CP	Op. 159-161 $^{\circ}C$
2.12	$-CH_2OC_2H_5$	CH_3	Op. 185-185 $^{\circ}C$
2.13	$-CH_2OC_2H_5$	C_2H_5	Op. 114-115 $^{\circ}C$
2.14	$-CH_2OC_2H_5$	CP	Op. 132-134 $^{\circ}C$
2.15	CP	CP	Op. 102-104 $^{\circ}C$
2.16	$-CH_2OCHF_2$	CH_3	
2.17	$-CH_2OCHF_2$	C_2H_5	
2.18	$-CH_2OCHF_2$	CP	
2.19	$-CH_2OCH_3$	C_3H_7-n	Op. 137-139 $^{\circ}C$
2.20	$-CH_2OCH_3$	C_3H_7-izo	Op. 148-151 $^{\circ}C$

- 37 -

Savas katalizátor, így HCl jelenlétében a 2. táblázatban megadott savakból metanollal, etanollal vagy a propanol, pentanol vagy hexanol izomer alkoholok valamelyikével történő észterezéssel könnyen előállíthatjuk a megfelelő karbonsavak 1 - 6 szénatomos alkilésztereit.

2. Formálási példák az /I/ általános képletnek megfelelő hatóanyagok számára /% = tömegszázalék/

2.1 Permetezőporok

	a/	b/	c/
hatóanyag az 1. táblázatból	25 %	50 %	75 %
Na-lignin-szulfonát	5 %	5 %	-
Na-laurilszulfonát	3 %	-	5 %
Na-diizobutil-naftalin szulfonát	-	6 %	10 %
oktilfenol-polietylénglikol-éter	-	2 %	-
/7 - 8 mól etilénoxid/			
nagy diszperzitású kovasav	5 %	10 %	10 %
kaolin	62 %	27 %	-

A hatóanyagot az adalékanyagokkal jól összekeverjük és valamely alkalmas malomban alaposan összeőröljük. Ily módon olyan permetezőporokat kapunk, amelyek vízzel minden kívánt koncentrációra hígíthatók.

2.2 Emulgeálható koncentrátum

hatóanyag az 1. táblázatból	10 %
-----------------------------	------

- 38 -

oktilfenol-polietylénglikol-éter	3 %
/4 - 5 etilénoxid/	
Ca-dodecil-benzol-szulfonát	3 %
ricinusolaj-poligokoléter	4 %
/35 mól etilénoxid/	
ciklohexanon	34 %
xilolelegy	50 %

Ebből a koncentrátumból vízzel való hígítással minden kívánt koncentrációjú emulzió előállítható.

2.3 <u>Porozószer</u>	a/	b/
hatóanyag az 1. táblázatból	5 %	8 %
talkum	95 %	-
kaolin	-	92 %

Alkalmazásra kész porozószeret kapunk oly módon, hogy a hatóanyagot valamely vivőanyaggal megfelelő malomban összeőröljük.

2.4 Extrudált granulátum

hatóanyag az 1. táblázatból	10 %
N-lignin-szulfonát	2 %
karboxi-metil-cellulóz	1 %
kaolin	87 %

A hatóanyagot az adalékanyagokkal összekeverjük, megőröljük és vízzel megnedvesítjük. A kapott elegyet extrudáljuk és

- 39 -

ezt követően levegőn szárítjuk.

2.5 Bevont granulátum

hatóanyag az 1. táblázatból	3 %
polietilén-glikol /móltömeg 200/	3 %
kaolin	94 %

A finomra megőrölt hatóanyagot egy keverőben polietilén-glikollal megnedvesített kaolinra egyenletesen felvisszük. Ily módon pormentes bevont granulátumokat kapunk.

2.6 Szuszpendálható koncentrátum

hatóanyag az 1. táblázatból	40 %
etilén-glikol	10 %
nonilfenol-polietilénglikol-éter /15 mól etilénoxid/	6 %
N-lignin-szulfonát	10 %
karboxi-metil-cellulóz	1 %
37 %-os vízes formaldehid-oldat	0,2 %
szilikonolaj 75 %-os vízes emulzió formájában	0,8 %
víz	32 %

A finomra őrölt hatóanyagot az adalékanyagokkal bensőleg összekeverjük. Ily módon olyan szuszpendálható koncentrátumot kapunk, amelyből vízzel történő hígítással minden kívánt koncentrációjú szuszpenziót előállíthatunk.

3. Biológiai példák

I. Hatás Phytophthora infestans ellen paradicsomon

a/ Kurativ hatás

"Vörös gnóm" fajta paradicsompalántákat háromhetes tenyésztés után megpermetezzük a gomba zoospóra-szuszpenziójával és egy fülkében 18 - 20 °C-on telített légnedvességű térben inkubálunk. A nedvesítést 24 óra elteltével megszakítjuk. A növények leszárítása után megpermetezzük azokat olyan permetlével, amely a permetezőporként formált hatóanyagot 600, 200 vagy 60 ppm koncentrációban tartalmazza. A permetréteg rászáradása után a növényeket a nedvesítő fülkében 4 napig állni hagyjuk. Az ezután az idő után jelentkező jellegzetes levélfoltok száma és nagysága szolgál a vizsgált anyagok hatásosságának az értékelési mértékeként.

b/ Preventiv-szisztémás hatás

A permetezőporként formált hatóanyagot 60 ppm koncentrációban /a talajmennyiségre számítva/ rávisszük a talajfelületre, amelybe három hetes cserepes "vörös gnóm" fajta paradicsompalántákat ültettünk. Háromhetes várakozási idő után a növények fonákjára Phytophthora infestans zoospóra-szuszpenziót permetezzük. A növényeket ezután 5 napra egy permetező fülkébe helyezzük és ott tartjuk 18 - 20 °C-on telített légnedvességű térben. Ennyi idő elteltével jellegzetes levélfoltok képződnek, amelyek száma és nagysága szolgál a vizsgált anyagok hatásosságának az értékelési mértékeként.

ságának az értékelési mértékeként.

Az 1. táblázatban felsorolt vegyületek közül a következők 10 % alá szorították a gombák okozta megtámadottság fokát: 2, 3, 5, 8, 9, 12, 18, 24, 32, 34, 35, 39, 48, 54, 55, 63, 68, 77, 78, 90, 93, 95, 98, 104, 107, 110, 111, 113, 116, 118,- 130 és 138 - 156 számú hatóanyagok.

II. Hatás *Plasmopara viticola* /Bert. et Curt./ /Berl. et De Toni/ ellen szőlőn a/ Tartós preventív hatás

Melegházban "saszla" fajta szőlődugványokat nevelünk. Ezután 3 darab 10 leveles fejlődési állapotban lévő növényt megpermetezünk 200 ppm hatóanyagot tartalmazó permetlével, amelyet permetezőporból készítettünk. A permetlé rászáradása után a növényeket a levelek fonákján megfertőzzük a gomba spóra-szuszpenziójával egyenletes bevonatként. A növényeket ezt követően 8 napig nedvesítő kamrában tartjuk. Ezidő elteltével kifejezett betegségtünetek jelennek meg a kontrollnövényeken. A fertőzött helyek száma és nagysága szolgál a vizsgált anyagok hatásosságának az értékelési mértékeként, a kezelt növényeken.

b/ Kuratív hatás

"Saszla" szőlődugványokat melegházban nevelünk és 10 leveles állapotban megfertőzzük azokat a *Plasmopara viticola* spóra-szuszpenziójával a levelek fonákján. A növényeket 24 óra hosszát nedvesítő fülkében tartjuk és utána megpermetezzük azokat a permetlével, amelyet a hatóanyagot tartalmazó permetezőporból

- 42 -

készítettünk. A növényeket 24 óra hosszat a nedvesítő fülkében tartjuk és utána megpermetezzük azokat egy hatóanyagból készült permetlével, amelyet az ilyen hatóanyagot tartalmazó permetezőporból állítottunk elő, és amelynek a hatóanyagkoncentrációja 500 ppm. Ezt követően a növényeket további 7 napig a nedvesítő fülkében tartjuk. Ezen idő elteltével a betegség tünetei jelennek meg a kontrollnövényeken. A kezelt növényeken jelentkező fertőzött helyek száma és nagysága szolgál a vizsgált hatóanyagok hatásosságának az értékelési mértékeként.

Az I. példában megadott vegyületek mindegyike ebben az esetben is 10 % alá csökkentette a megtámadottság fokát.

III. Hatás Pythium debaryanum ellen cukorrépán /Beta vulgaris/

a/ Hatás talajkezelés után

A gombát steril zabszemeken tenyésztjük és hozzáadjuk föld és homok keveréktalajhoz. Az ily módon fertőzött talajt virágcserepekbe töltjük és cukorrépa magot vetünk a talajba. Közvetlenül a vetés után permetezőporként formált vizsgálandó készítményt öntünk a talajra vízes szuszpenzió alakjában 20 ppm hatóanyagmennyiségben a talajtérfogatra számítva. A cserepeket ezután 2 - 3 hétig melegházban tartjuk 20 - 24 °C hőmérsékleten. A talajt vízzel való gyenge permetezéssel egyenletesen nedvesen tartjuk. Az értékelésnél a cukorrépanövények kikelését, valamint az egészséges és a beteg növények részarányát állapítjuk meg.

b / Hatás csávázás után

A gombát steril zabszemeken tenyésztjük és hozzáadjuk földhomok keveréktalajhoz. Az ily módon fertőzött talajt virágcserepekbe töltjük és cukorrépa magot vetünk a talajba. A cukorrépa vetőmagot előzőleg csávázóporként készített vizsgálandó készítménnyel csáváztuk/1000 ppm hatóanyag a vetőmagsúlyra számítva/. A bevetett cserepeket 2 - 3 hétre melegházban tartjuk 20 - 24 C° hőmérsékleten. A talajt vízzel való gyenge permetezéssel egyenletesen nedvesen tartjuk. Az értékelésnél a cukorrépa növények kikelését, valamint az egészséges és a beteg növények részarányát állapítjuk meg.

Az 1. táblázatban megadott hatóanyagokkal 80 % feletti kikelési arányát értük el. A megfelelő kontrollnövényeknél 30 %nál kevesebb kikelést és emellett nem egészséges kinézetet tapasztaltunk.

Szabadalmi igénypontok

1. Kártevőirtószer, a z z a l j e l l e m e z v e ,
 hogy hatóanyagként legalább egy /I/ általános képletű tiazolil-5-karbonamid-származékot vagy tiazolil-5-karbonamid-sav-addíciós só-t vagy -fémkomplexet, e képletben

R_3 jelentése 2-furanil-, 2-tienil-, 3-furanil- vagy 3-tienil-csoport;

R_1 és R_2 egymástól függetlenül

a/ 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy metil- vagy metiltio-csoporttal van helyettesítve,

b/ $-CH_2-X-R_4$ általános képletű csoport, és

c/ a két R_1 és R_2 szubsztituens egyike hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport lehet, mimellett továbbá

X oxigén- vagy kénatomot képvisel,

R_4 jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy halogénatommal helyettesített, vagy abban az esetben, ha R_4 jelentése 2 - 4 szénatomos alkilcsoport, akkor 1 - 3 szénatomos alkoxicssoporttal is helyettesítve lehet, vagy R_4 jelentése 3 - 4 szénatomos alkenilcsoport, 3 - 4 szénatomos alkinilcsoport vagy fenil- vagy benzilcsoport, amelynek az aromás gyűrűje helyettesítetlen vagy halogénatommal, 1 - 2 szénatomos alkilcsoporttal, 1 - 2 szénatomos alkoxicssoporttal, $-CF_3$ vagy $-NO_2$ csoporttal helyettesítve lehet, valamint a kártevőirtószer-előállításánál szokásosan alkalmaz-

- 45 -

zott szilárd vagy folyékony vivóanyagot vagy higítószer, adott esetben felületaktiv és/vagy más segédanyagot és kívánt esetben más hatóanyagot tartalmaz.

2. Az 1. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben az R_1 és R_2 szubsztituensek egyike 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport, amely helyettesíthetetlen vagy metilcsoporttal vagy metiltiocsoporttal van helyettesítve, és a másika

d/ ciklobutil-, ciklopropil-, metil-ciklopropil- vagy metiltio-ciklopropil-csoport,

e/ valamely $-CH_2-X-R_4$ általános képletű csoport, vagy

f/ hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, míg

R_3 , X és R_4 jelentése az 1. igénypontnál megadott.

3. A 2. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemezve, hogy az R_1 és R_2 szubsztituensek egyike 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport, míg a másika ciklobutil- vagy ciklopropilcsoport és R_3 jelentése az 1. igénypontnál megadott.

4. A 3. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemezve, hogy R_1 és R_2 jelentése ciklopropilcsoport.

5. A 2. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben

- 46 -

R_1 hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy a $-CH_2-X-R_4$ általános képletű csoport, amelyben

X oxigén- vagy kénatom, és

R_4 jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy fluoratómmal van helyettesítve, vagy abban az esetben, ha R_4 jelentése 2 - 4 szénatomos alkilcsoport, akkor 1 - 3 szénatomos alkoxicsoporthal is lehet helyettesítve; vagy amelyben R_4 allil-, propargil-, fenil- vagy benzilcsoport, mimellett az utóbb említett csoportok aromás gyűrűi helyettesíthetnek vagy egy vagy két olyan szubsztituenssel lehetnek helyettesítve, amely a fluor- vagy klóratom, metil-, etil-, metoxi- vagy a $-CF_3$ csoportok közül kerül ki, és

R_2 jelentése 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy metil- vagy metiltiocsoporttal van helyettesítve, míg

R_3 jelentése az 1. igénypontnál megadott.

6. Az 5. igénypont szerinti kértevőírtószer, azzal jellemezve, hogy X oxigénatomot jelent.

7. A 6. igénypont szerinti kártevőírtószer, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben

R_1 hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, vagy $-CH_2-O-R_4$ általános képletű csoport,

R_2 ciklobutil-, ciklopropil-, metil-ciklopropil- vagy metiltio-ciklopropil-csoport, és

R_4 jelentése olyan 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy fluoratómmal van helyettesítve, vagy abban az esetben, ha R_4 jelentése 2 - 4 szénatomos alkilcsoport, akkor metoxi- vagy etoxicsoporttal is lehet helyettesítve; vagy amelyben továbbá

R_4 allil-, propargil-, fenil-, klór-fenil-, fluor-fenil-, benzil-, klór-benzil- vagy fluor-benzil-csoport, míg

R_3 jelentése az 1. igénypontban megadott.

8. A 7. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben

R_2 ciklopropilcsoport, és

R_4 metil-, etil-, fluor-metil-, difluor-metil-, trifluor-metil-, allil-, propargil- fenil-, vagy benzilcsoport.

9. A 8. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben R_1 hidrogénatom, 1 - 3 szénatomos alkilcsoport, metoxi-metil- vagy etoxi-metil-csoport.

10. Az 1. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben

R_1 és R_2 szubsztituensek egyike a $-CH_2-X-R_4$ általános képletű csoport és a másik szubsztituens 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy $-CH_2-X-R_4$ általános képletű csoport, amelyben

X oxigén- vagy kénatom,

R_3 jelentése az 1. igénypontban megadott, és

R_4 jelentése olyan 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy fluoratómmal van helyettesítve, vagy abban az esetben, ha R_4 jelentése 2 - 4 szénatomos alkilcsoport, akkor 1 - 3 szénatomos alkoxicsoporthal is helyettesítve lehet; vagy R_4 allil-, propargil-, fenil- vagy benzilcsoport, mimellett az utóbb megnevezett csoportok aromás gyűrűi helyettesítetlenek vagy egy vagy két szubsztituenssel helyettesítve lehetnek a fluor- vagy klóratom, a metil-, etil-, metoxi- vagy a $-CF_3$ csoportok közül.

11. A 10. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben

R_1 jelentése $-CH_2-O-R_4$ általános képletű csoport,

R_2 hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy egy $-CH_2-O-R_4$ általános képletű csoport,

R_3 jelentése az 1. igénypontnál megadott, és

R_4 olyan 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, amely helyettesítetlen vagy fluoratómmal, metoxi- vagy etoxicsoporthal van helyettesítve, vagy amelyben R_4 allil-, propargil-, fenil-, klór-fenil-, fluor-fenil-, benzil-, klór-benzil- vagy fluor-benzil-csoport.

12. A 11. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben

R_2 hidrogénatom vagy 1 - 3 szénatomos alkilcsoport.

13. Az 1. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemelve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben

a/ R_1 jelentése $-CH_3$, $-C_2H_5$, n-propil-, izo- C_3H_7 , $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2-O-C_2H_5$ vagy $-CH_2-O-CHF_2$ vagy ciklopropilcsoport, és

R_2 ciklopropilcsoport, vagy

b/ R_1 jelentése $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2-O-C_2H_5$, $-CH_2-O-CHF_2$ vagy ciklopropilcsoport, és

R_2 jelentése 1 - 3 szénatomos alkilcsoport, míg

R_3 jelentése az 1. igénypontban megadott.

14. A 13. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemelve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben R_1 metil-, etil-, n-propil- vagy izopropilcsoport és R_2 ciklopropilcsoport.

15. A 13. igénypont szerinti kártevőirtószer, azzal jellemelve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben

R_1 jelentése $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2-O-C_2H_5$ vagy ciklopropilcsoport és R_2 metil-, etil-, n-propil-, izopropil- vagy ciklopropilcsoport.

16. Eljárás /I/ általános képletű tiazolil-5-karbonamid-származékok előállítására, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy valamely /V/ általános képletű tiazolil-5-karbonsavat, -karbonsavhalogenidet, -észtert vagy -anhidridet egy /II/ általános képletű acetonitrillel reagáltatunk valamely kondenzálószer, il-

letve savmegkötőszert jelenlétében vagy anélkül, mimellett az R_1 , R_2 és R_3 szubsztituensek jelentése az 1. igénypontban megadottakkal egyezik.

17. Eljárás mikroorganizmusok irtására, azzal jellemezve, hogy az 1 - 15. igénypontok bármelyike szerinti készítmény hatásos mennyiségét alkalmazzuk.

18. Eljárás növénybetegségek megelőzésére, illetve megszüntetésére, azzal jellemezve, hogy az 1 - 15. igénypontok bármelyike szerinti kártevőirtószer hatásos mennyiségét rávisszük a növényekre, azok termesztési helyére, a növényrészekre vagy a növények szaporítóanyagaira.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a növények szaporítóanyagaiként vetőmagokat használunk.

20. Eljárás /V/ általános képletű tiazolil-5-karbonsav és 1 - 6 szénatomos karbonsavészterei előállítására, e képletben R_1 és R_2 jelentése az /I/ általános képletnél az 1. igénypontban megadottakkal egyezik, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy

valamely /VI/ általános képletű tioamidot egy /VII/ általános képletű α -halogén- β -ketoészterrel reagáltatunk, ahol R' jelentése 1 - 6 szénatomos szénhidrogén csoport és a keletkező /Va/ általános képletű vegyületet kívánt esetben elszappanosítjuk, vagy

a /VI/ általános képletű tioamidot először egy /VIII/ általános képletű savhalogeniddel egy /IX/ általános képletű N-acil-

- 51 -

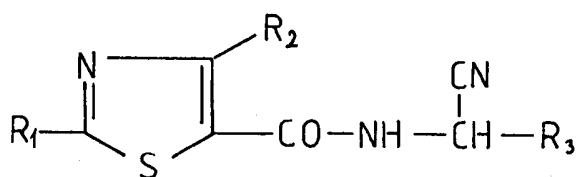
-tioamiddá acilezzük és utána a kapott /IX/ általános képletű vegyületet egy /X/ általános képletű halogénészterrel /Va/ általános képletű tiazolil-5-karbonsavészterre kondenzáljuk, amelyet kívánt esetben ismert módon /V/ általános képletű vegyületté alakítunk.

21. A 20. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az igénypontban meghatározott eljárásváltozatokkal olyan /V/ általános képletű vegyületeket állítunk elő, amelyekben R_1 és R_2 jelentése a 13. igénypontban az /I/ általános képletű vegyületekre megadott, valamint e vegyületek 1 - 6 szénatomos karbonsavésztereit képezzük.

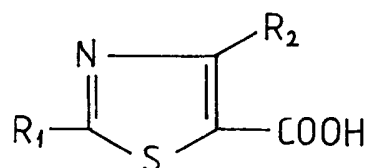
3 oldal rajzzal

1991. 05. 13 PK.

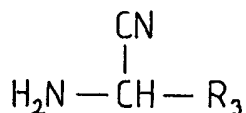
A meghatalmazott:
S.B.G. & K.
BUDAPESTI KÉZIRATI ÉS KÖNYVTÁRI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALMÁNY U. 10.
TELEFON: 458-1123



(I)

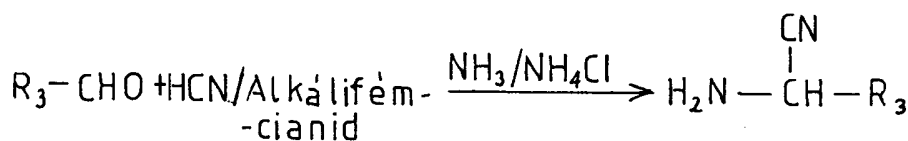


(V)



(II)

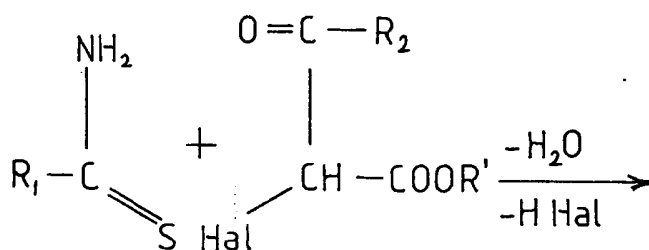
[A] reakcióvázlat



(III)

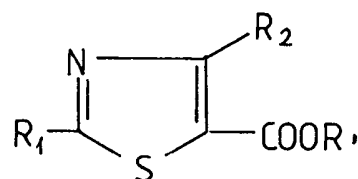
(II)

[B₁] reakcióvázlat

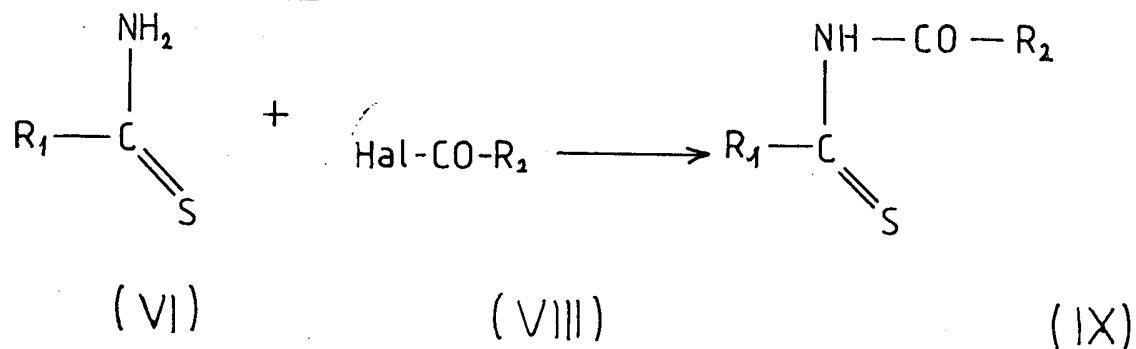
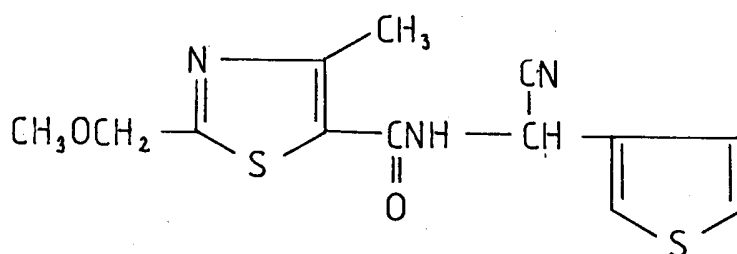
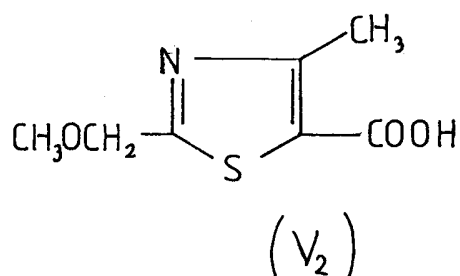
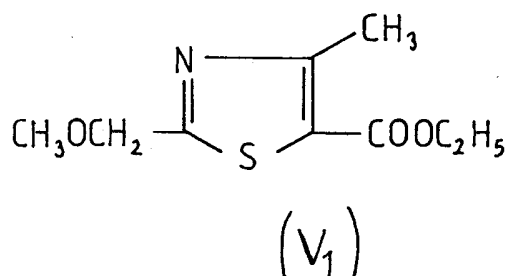
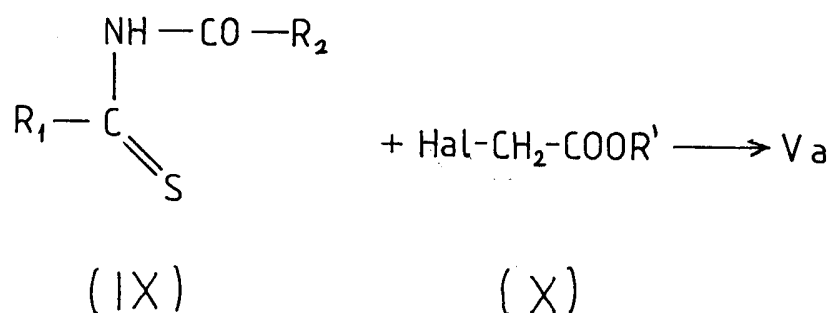


(VI)

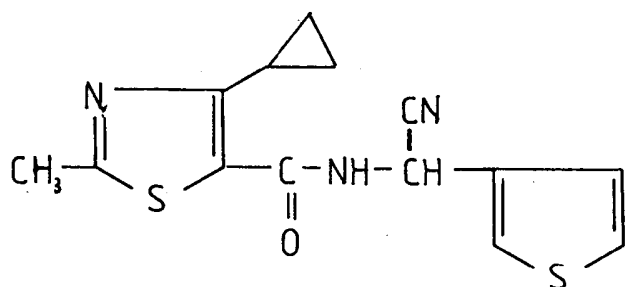
(VII)



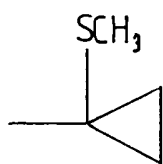
(Va)

[B₂] reakcióvázlat[C] reakcióvázlat

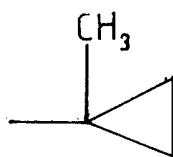
68.



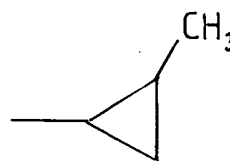
2.



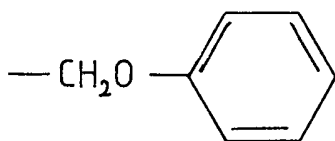
(1)



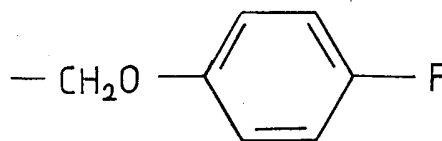
(2)



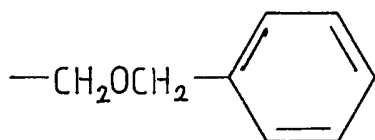
(3)



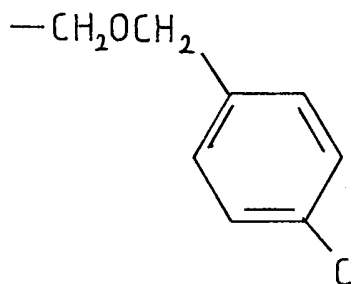
(4)



(5)



(6)



(7)