

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

182508

Bejelentés napja: 1978. VII. 20.

(II-271)

Japán elsőbbsége:

1977. VII. 21. (86636/77 sz.),
1978. III. 10. (27244/78 sz.)

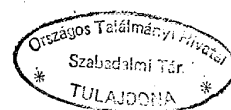
Közzététel napja: 1983. III. 28.

Megjelent: 1985. VI. 28.

Nemzetközi osztályozás:

NSZO₃:

A 01 N 43/40,
C 07 D 213/60



Feltalálók:

Nishiyama Ryuzo vegyész, Osaka, Haga Takahiro vegyész, Sakashita Nobuyuki vegyész, Shiga, Japán

Szabadalmaz:

Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.,
Osaka, Japán

4-[5-(Fluor-metil)-2-piridil-oxi]-fenoxi-alkánkarbonsav-származékokat tartalmazó herbicid készítmények és eljárás a hatóanyagok előállítására

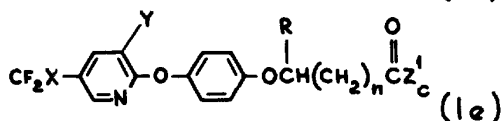
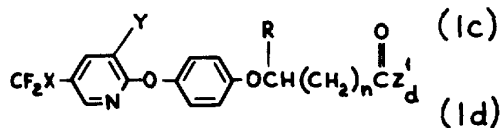
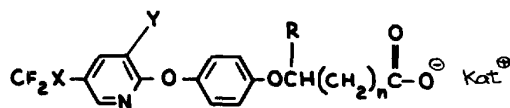
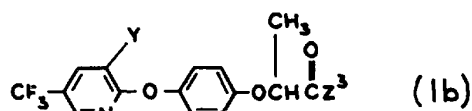
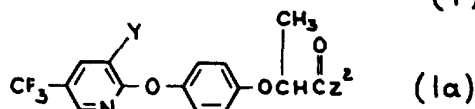
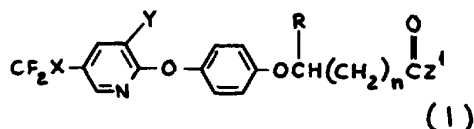
1

Kivonat

A találmány tárgya 4-[5-(fluor-metil)-2-piridil-oxi]-fenoxi-alkánkarbonsav-származékokat tartalmazó herbicid készítmények és eljárás a hatóanyagok előállítására. A hatóanyag (I) általános képletében X jelentése fluor-, vagy klóratom, Y jelentése hidrogén- vagy klóratom, R hidrogénatom-metil- vagy etilcsoport, n értéke 0 vagy 2, és

Z¹ hidroxil, adott esetben 1-3 halogénatommal szubsztituált alkoxi-, alkoxi-alkoxi-, alkenil-oxi-, alkinil-oxi-, adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált cikloalkilcsoport, alkoxi-karbonil-alkoxi-, adott esetben 1-3 halogénatommal vagy alkilcsoporttal szubsztituált fenoxycsoport, benzil-oxi-, oxiranil-metil-oxi-, alkinil-tio-, alkenil-tio-, adott esetben 1-3 halogénatommal vagy alkilcsoporttal szubsztituált feniltio-csoport amino-, alkil-amino-, alkoxi-karbonil-metil-amino-, hidroxil-karbonil-metil-amino-, anilino-, melynél adott esetben a fenilgyűrű 1-3 halogénatommal szubsztituált, piridin-2-il-amino-csoport, -O⁻Kat⁺ csoport, vagy egy halogénatom és Kat⁺ alkálifém-, ammónium- vagy (alkil-ammónium)-iont jelent.

2



182508

A találmány tárgya 4-[5-(fluor-metil)-2-piridil-oxi]-fenoxi-alkánkarbonsavakat és ezek származékait hatóanyagként tartalmazó, a mezőgazdaság és kertészet számára hasznos herbicidek (gyomirtószer) és eljárás a hatóanyagok előállítására.

Az utóbbi években számos herbicidkészítményt fejlesztettek ki és alkalmaztak a gyakorlatban. Ezeknek a herbicideknek az alkalmazásával sok munka megtakarítható, és a mezőgazdasági termelés növelhető. Tökéletesítésre és olyan új készítmények kialakítására azonban van még lehetőség, melyeknek a kultúrnövényekre kisebb a hatása, de erős herbicid aktivitással rendelkeznek a nem kívánatos növényekkel szemben, és amelyek a környezet-szennyezés tekintetében megfelelnek a kívánalmaknak. Például, a fenoxi-alkánkarbonsavak, melyeknek jellegzetes képviselője a 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav és amelyek már régóta ismertek, a széleslevelű gyomok elleni védekezésnél igen hatásosnak bizonyultak, és ezeket még mindig igen elterjedten alkalmazzák. Azonban a fenoxi-alkánkarbonsavak a fűféle (a gramineákhoz tartozó) gyomokkal szemben, melyek a legártalmasabb gyomnövények, csak kismértékű aktivitást mutatnak, és a széleslevelű növényekre, mint például sok terményre és fára toxikus hatásúak, így ezeket a vegyületeket hatóanyagként tartalmazó készítményeket csak korlátozott mértékben lehet alkalmazni.

Továbbá az utóbbi években több szerző ajánlja a 4-fenoxi-fenoxi-alkánkarbonsavakat hatóanyagként tartalmazó herbicid készítményeket, mivel ezek a fűféle gyomokkal szemben aktívnak bizonyultak, és a széleslevelű terményekre nem toxikus hatásúak. Lásd például a 2 223 894 számú Német Szövetségi Köztársaság-beli nyilvánossághozzatali iratot (ez megfelel a 3 954 442 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásnak). További irodalmi adatok szerint megkísérelték ezeket a típusú herbicid készítményeket tovább tökéletesíteni – lásd a 2 443 067 számú és 2 546 251 számú Német Szövetségi Köztársaság-beli nyilvánossághozzatali iratot (ez utóbbi megfelel a 4 046 553 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásnak) – ezek azonban nem bizonyultak megfelelőnek.

A jelen találmány olyan herbicid készítményekre vonatkozik, melyek hatóanyaga valamely (I) általános képletű 4-[5-(fluor-metil)-2-piridil-oxi]-fenoxi-alkánkarbonsav vagy ennek származéka, mely általános képletben

X jelentése fluor- vagy klóratom;
Y jelentése hidrogén- vagy klóratom;
R jelentése hidrogénatom, metil- vagy etilcsoport;
n jelentése 0 vagy 2;

Z¹ jelentése hidroxilcsoport, 1–6 szénatomos alkoxycsoport, melyben adott esetben az alkil-gyök 1–3 halogénatommal szubsztituált, (1–4 szénatomos alkoxi)-(1–4 szénatomos alkoxi)-csoport, (2–4 szénatomos alkenil)-oxi-csoport, (2–4 szénatomos alkinil)-oxi-csoport, 3–6 szénatomos cikloalkoxycsoport, melyben adott esetben a cikloalkilcsoport 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-(1–4 szénatomos alkoxi)-csoport, fenoxycsoport, amelyben adott esetben a fenil-

gyűrű 1–3 halogénatommal, vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, benzil-oxi-csoport, oxiranil-metil-oxi-csoport, (1–4 szénatomos alkil)-tio-csoport, (2–4 szénatomos alkenil)-tio-csoport, fenil-tio-csoport, amelyben adott esetben a fenilgyűrű 1–3 halogénatommal, vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, (1–4 szénatomos alkil)-amino-csoport, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-metil-amino-csoport, aminocsoport, hidroxikarbonil-metil-amino-csoport, anilincsoport, amelyben adott esetben a fenilgyűrű 1–3 halogénatommal szubsztituált, piridin-2-il-amino-csoport, $-O^{\oplus}kat^{\oplus}$ csoport, vagy halogénatom (például klóratom), és $kat^{\oplus}$ jelentése alkálifém-, ammónium- vagy (alkil-ammónium)-ion.

A találmány tehát olyan herbicid készítményekre vonatkozik, melyek hatóanyagként hatásos mennyiségű fent említett (I) általános képletű vegyületet és mezőgazdaságilag elfogadható hatáserősítő adalékokat tartalmaznak.

A jelen találmány szerinti herbicid készítmények hatóanyaga valamely (I) általános képletű új vegyület, melynek egyedi gyomirtó aktivitása különbözik az ismert típusú hatóanyagok gyomirtó-aktivitásától. A szóban forgó herbicid készítmények hatóanyagának a következő három fontos jellemző tulajdonsága van:

1. Az (I) általános képletű vegyületeket hatóanyagként tartalmazó készítmények erős szelektív herbicid aktivitást mutatnak a fűféle növényekkel szemben. Másrészt, mivel ezek a készítmények széles levelű növényekkel szemben csak kis mértékben hatásosak, különösen akkor, ha ezek a növények egy bizonyos mértékű növekedési stádiumban vannak, nagy biztonsággal alkalmazhatók széles levelű termények és termesztett (kultur) fák esetében. Tehát ezek a találmány szerinti készítmények éppen ellenkező irányú és sokkal nagyobb mértékű szelektivitással rendelkeznek, mint az ismert fenoxi-alkánkarbonsavakat hatóanyagként tartalmazó készítmények.

2. A találmány szerinti készítmények (I) általános képletű hatóanyaga a növényben (a struktúrában) könnyen felszívódik, és behatol annak belsejébe. A növény levelein és gyökerein abszorbeálódik, és a szárak tövéénél a gyarapodási sejtek nagymértékű bomlását idézi elő, ami a növény hervadásához, majd pusztulásához vezet. Ennek megfelelően, már akkor is erős gyomirtó aktivitás mutatkozik, ha a növénynek csak igen kis részén alkalmazzuk a készítményt úgy, hogy azok a gyomok is, melyek már elég nagyra megnöttek, a szóban forgó készítmény hatására elhervadnak és elpusztulnak.

3. Az (I) általános képletű vegyületet hatóanyagként tartalmazó készítmények igen jó újránövekedésgátló aktivitással rendelkeznek, így eredményesen alkalmazhatók az évelő fűféle gyomok elleni védekezésre, és a gyapotrál is biztonságosabban alkalmazhatók, mint az ismert 4-fenoxi- vagy 4-(2-piridil-oxi)-fenoxi-alkánkarbonsavakat hatóanyagként tartalmazó készítmények. Ha figyelembe vesszük az említett évelő fűféle gyomok hervadását és pusztulá-

sát, mely gyomok irtása igen nehéz feladat, megállapíthatjuk, hogy ezeknek az (I) általános képletű vegyületeknek a növényen belüli felszívódása nagyobb, mint a 4-fenoxi- vagy a 4-(2-piridil-oxi)-fenoxi-alkán-karbonsavaknak, és ily módon megfelelő hatást gyakorolnak arra a növényi részre is, amelyre csak belső átrendezés folytán juthatnak. A vegyület hatására tehát a növény, beleértve a gyökérzetet is, elhervad, majd elpusztul. Így az élő növények újránövekedését a szóban forgó készítmény alkalmazásával meggátolhatjuk. Ennek megfelelően az (I) általános képletű vegyületeket hatóanyagként tartalmazó készítmények felhasználhatók a nem kívánatos növények néhány kezelés utáni teljes kipusztítására.

A fenti (I) általános képletű vegyületek definíciójában a Z^1 jelentésénél az 1–6 szénatomos alkoxi-, fenoxi-, fenil-tio- és anilincsoportok szubsztituenseként alkalmazható halogénatomok a fluoratom, klóratom, brómatom és a jódatom, előnyösen a klóratom. A fenti Z^1 jelentésénél a 3–6 szénatomos cikloalkoxi-, fenoxi- vagy fenil-tio-csoportok szubsztituenseként alkalmazható 1–4 szénatomos alkilcsoportok például a következők: metilcsoport, etilcsoport, n-propil-csoport, izo-propil-csoport, n-butyl-csoport, izo-butyl-csoport, szek-butyl-csoport és a terc-

-butyl-csoport, előnyös esetben metil- vagy etilcsoport. A kation például valamely alkálifémion, mint például a nátriumion vagy káliumion, az ammóniumion, és valamely alkil-ammónium-ion, mint például a dimetil-ammónium-ion.

Az (I) általános képletű vegyületek közül előnyösen alkalmazhatók az alábbiakban felsorolásra kerülő (Ia) általános képletű vegyületek, mely (Ia) általános képletben

Y jelentése hidrogén- vagy klóratom és

Z^2 jelentése hidroxi-, 1–4 szénatomos alkoxi-, (2–4 szénatomos alkenil-oxi-, 3–6 szénatomos cikloalkoxicsoport, vagy $-O^{\oplus}kat^{\oplus}$ csoport.

Az (Ib) általános képletű vegyületek, melyeknél

Y jelentése hidrogén- vagy klóratom és

Z^3 jelentése hidroxi-, 1–4 szénatomos alkoxicsoport vagy $-O^{\oplus}kat^{\oplus}$ csoport.

a szóban forgó készítmények hatóanyagául különösen előnyösen alkalmazhatók.

Tipikus példák a találmány szerinti készítmények hatóanyagául alkalmazható (I) általános képletű vegyületekre a következők:

Vegyület száma	X	Y	R	n	Z^1	Fizikai állandók $C^o, C^o/mbar$
1	-F	-H	H	0	-OH	op.: 123–124
2	-F	-H	-CH ₃	0	-OH	op.: 97–100
3	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OH	op.: 107–109
4	-F	-H	-C ₂ H ₅	0	-OH	op.: 95–97
5	-F	-H	-CH ₃	2	-OH	op.: 231–235
6	-F	-Cl	CH ₃	2	-OH	
7	-Cl	-Cl	-CH ₃	0	-OH	op.: 103–106
8	-F	-Cl	-H	2	-OCH ₃	fp.: 189–192/1,33 mbar
9	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₃	op.: 72–74 fp.: 175–177/2,67 mbar
10	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OCH ₃	op.: 67–69
11	-F	-H	-H	0	-OC ₂ H ₅	op.: 55–58
12	-F	-H	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	op.: 63–65 fp.: 182–185/4,00 mbar
13	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	fp.: 168–170/1,33 mbar
14	-F	-H	-C ₂ H ₅	0	-OC ₂ H ₅	n_D^{20} 1,5042
15	-F	-H	-CH ₃	2	-OC ₂ H ₅	fp.: 150–153/1,33 mbar
16	-F	-Cl	-CH ₃	2	-OC ₂ H ₅	fp.: 161–164/1,33
17	-Cl	-Cl	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	fp.: 174–176/1,33
18	-F	-Cl	-CH ₃	0	-O-C ₃ H ₇ (n)	fp.: 205–207/2,67
19	-F	-Cl	-CH ₃	0	-O-C ₃ H ₇ (izo)	fp.: 164–167/1,33
20	-Cl	-Cl	-CH ₃	0	-O-C ₄ H ₉ (n)	fp.: 184–187/1,33

Táblázat folytatása

Vegyület száma	X	Y	R	n	Z ¹	Fizikai állandók C°, C°/mbar
21	-F	-H	-CH ₃	0	-O-C ₄ H ₉ (n)	fp: 160–163/1,33
22	-F	-Cl	-CH ₃	2	-O-C ₄ H ₉ (n)	fp: 194–197/1,33
23	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ CCl ₃	fp: 205–208/4,00
24	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OCH ₂ CF ₃	fp: 159–162/1,33
25	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	fp: 185–187/2,67
26	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ CH=CH ₂	fp: 198–202/4,00
27	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OCH ₂ CH=CH ₂	fp: 158–162/1,33
28	-F	-Cl	-CH ₃	2	-OCH ₂ CH=CH ₂	fp: 169–173/1,33
29	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ C≡CH	n _D ²⁰ 1,5212
30	-Cl	-Cl	-CH ₃	0	-OCH ₂ C≡CH	fp: 169–172/1,33
31	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OCH ₂ C≡CH	fp: 161–163/1,33
32	-F	-H	-CH ₃	0	ciklohexil-oxi	fp: 207–210/1,33
33	-F	-Cl	-CH ₃	0	6-metil-ciklohexil-oxi	fp.: 211–214/1,33
34	-F	-H	-CH ₃	0	fenil-oxi	fp: 180–184/2,67
35	-F	-H	-CH ₃	0	3-metil-fenil-oxi	fp: 205–209/2,67
36	-F	-Cl	-CH ₃	0	2-klór-fenil-oxi	fp: 211–213/1,33
37	-F	-H	-CH ₃	0	benzil-oxi	fp: 187–191/1,33
38	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ CH-CH ₂ \ / O	n _D ²⁰ 1,5220
39	-F	-Cl	-CH ₃	2	-SCH ₃	fp: 182–185/1,33
40	-F	-H	-CH ₃	0	-SC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1,5435
41	-F	-Cl	-H	0	-S-C ₃ H ₇ (n)	fp: 175–177/1,33
42	-F	-Cl	-H	0	fenil-tio	fp: 201–204/1,33
43	-F	-H	-CH ₃	0	4-klór-fenil-tio	fp: 232–235/4,00
44	-F	-Cl	-CH ₃	0	3-metil-fenil-tio	fp: 224–228/1,33
45	-F	-Cl	-CH ₃	0	-SCH ₂ CH=CH ₂	fp: 165–168/1,33
46	-F	-H	-CH ₃	0	-NH ₂	op.: 163–166
47	-F	-H	-CH ₃	0	-NH-C ₄ H ₉ (n)	op.: 63–66
48	-F	-H	-CH ₃	2	-NH-C ₄ H ₉ (n)	n _D ¹⁶ 1,5110
49	-F	-H	-CH ₃	0	-NHCH ₂ COOC ₂ H ₅	fp: 161–166/2,67
50	-F	-H	-CH ₃	0	-NHCH ₂ COOH	op.: 87–89
51	-F	-H	-CH ₃	0	fenil-amino	op.: 139–141
52	-F	-Cl	-CH ₃	0	fenil-amino	op.: 133–135
53	-F	-H	-CH ₃	0	2-klór-fenil-amino	op.: 95–97
54	-F	-H	-CH ₃	0	2-piridil-amino	fp: 210–215/2,67
55	-F	-H	-CH ₃	0	-O [⊖] ⊕K	op.: 45–50
56	-F	-H	-CH ₃	0	-O [⊖] ⊕Na	op.: 70–75
57	-F	-Cl	-CH ₃	0	-O [⊖] ⊕Na	op.: 100–105
58	-F	-H	-CH ₃	2	-O [⊖] ⊕Na	op.: 300 vagy magasabb

Táblázat folytatása

Vegyület száma	X	Y	R	n	Z ¹	Fizikai állandók C°, C°/mbar
59	-F	-H	-CH ₃	0	-O [⊖] NH ₄	
60	-F	-H	-CH ₃	0	-O [⊖] NH ₂ (CH ₃) ₂	
61	-F	-H	-CH ₃	0	-Cl	op.: 54–57
62	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ COOC ₂ H ₅ C ₂ H ₅	fp.: 181–184/2,67 mbar
63	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OCHCOOC ₂ H ₅	fp.: 225–228/2,67 mbar
64	-F	-H	-H	1	-OC ₄ H ₉ (n)	

A találmány szerinti készítmények (I) általános képletű hatóanyagai, mely általános képletben X, Y, R, n és Z¹ jelentése a fenti, úgy állíthatók elő, hogy

a) valamely (IV) általános képletű (piridil-oxi)-fenoxi-alkánkarbonsav-származék – a képletben X, Y, R és n jelentése a fenti, Z⁴ jelentése hidroxi-, 1–6 szénatomos alkoxi- vagy aminocsoport – előállítására valamely (II) általános képletű 2-halogén-5-(fluor-metil)-piridint reagáltatunk egy alkálikus anyag jelenlétében – a képletben X és Y jelentése a fenti, Hal jelentése halogénatom –

a₁) valamely (III) általános képletű p-hidroxi-fenoxi-alkánkarbonsav-származékkal – a képletben R, n és Z⁴ jelentése a fenti –, vagy

a₂) valamely (V) képletű hidrokinonnal, és a keletkezett (VI) általános képletű piridil-(p-hidroxi-fenil)-étert reagáltatjuk egy alkálikus anyag jelenlétében valamely (VII) általános képletű halogén-alkánkarbonsav-származékkal – a képletekben X, Y, R, n, Z⁴ és Hal jelentése a fenti –, vagy

a₃) valamely (Va) általános képletű hidrokinon-monoalkil-éterrel, és a keletkezett (VIa) általános képletű piridil-(p-alkoxi-fenil)-étert dezalkilezzük, és a kapott (VI) általános képletű piridil-(p-hidroxi-fenil)-étert reagáltatjuk egy alkálikus anyag jelenlétében valamely (VII) általános képletű halogén-alkánkarbonsav-származékkal – a képletekben X, Y, R, n, Z⁴ és Hal jelentése a fenti, „alkil” jelentése valamely 1–6 szénatomos alkilcsoport – vagy

b) valamely olyan (IV) általános képletű (piridil-oxi)-fenoxi-alkánkarbonsav-származék előállítására, amelynek képletében X és Y jelentése a fenti, R jelentése metilcsoport, n jelentése 2, Z⁴ jelentése hidroxicsoporthoz vagy -O[⊖]Kat₁ csoport, melyben Kat₁ alkálifémiont jelent, valamely (II) általános képletű 2-halogén-5-(fluor-metil)-piridint reagáltatunk egy alkálikus anyag jelenlétében – a képletben X, Y és Hal jelentése a fenti –

b₁) valamely (V) képletű hidrokinonnal, és a keletkezett (VI) általános képletű piridil-(p-hidroxi-fenil)-étert reagáltatjuk egy alkálikus anyag jelenlétében γ-valerolaktonnal – a (VI) általános képletben X és Y jelentése a fenti –, vagy

b₂) valamely (Va) általános képletű hidrokinon-monoalkil-éterrel, és a keletkezett (VIa) általános képletű piridil-(p-alkoxi-fenil)-étert dezalkilezzük, és

a kapott (VI) általános képletű piridil-(p-hidroxi-fenil)-étert reagáltatjuk egy alkálikus anyag jelenlétében γ-valerolaktonnal – a képletben X és Y jelentése a fenti, „alkil” jelentése valamely 1–6 szénatomos alkilcsoport –

és kívánt esetben a keletkezett (IV) általános képletű (piridil-oxi)-fenoxi-alkánkarbonsav-származékokat a Z⁴ csoportján semlegesítjük, halogénezük, amináljuk, tioészterezzük, észterezzük vagy átészterezzük,

és kívánt esetben egy keletkezett szabad vegyületet valamely bázissal sójává alakítunk.

Az (I) általános képletű vegyületek előállítására leírt módszereket az alábbiakban részletesebben ismertetjük.

(A–1) A (IV) általános képletű vegyület, melyben X, Y, R, n és Z⁴ jelentése a fenti, előállítható valamely (II) általános képletű szubsztituált piridinnek, mely általános képletben Hal, X és Y jelentése a fenti, és valamely (III) általános képletű p-hidroxi-fenoxi-alkánkarbonsavnak vagy származékának kondenzációjával, mely (III) általános képletben R, n és Z⁴ jelentése a fenti, a reakció egy alkálikus anyag jelenlétében legalább 50 °C-on, előnyösen 70–180 °C hőmérsékleten, előnyösen atmoszférikus nyomáson, 1–20 óra alatt, előnyösen 1–10 óra alatt játszódik le. Ekvimoláris mennyiségű (II) és (III) általános képletű vegyületet alkalmazunk és az alkálikus anyag mennyisége 1–1,2-mólszorosa a (III) általános képletű vegyület mennyiségének.

(A–2) Az (IV) általános képletű vegyület, melyben X, Y, R, n és Z⁴ jelentése a fenti, vagy ennek valamely sója előállítható a következőképpen: először valamely (II) általános képletű szubsztituált piridint, mely általános képletben Hal, X és Y jelentése a fenti, (V) képletű hidrokinonnal reagáltatunk, és ezt a kondenzációs reakciót egy alkálikus anyag jelenlétében, melynek mennyisége 1–1,2 mól-szorosa az alkalmazott hidrokinon mennyiségének, legalább 20 °C-on, előnyösen

70–180 °C hőmérsékleten, valamely inert gáz, például nitrogén-gáz atmoszférában, 1–20 órán át végezzük. A (II) általános képletű vegyületet és a hidrokinont ekvimoláris mennyiségben alkalmazzuk. Az így nyert (VI) általános képletű szubsztituált piridil-(p-hidroxi-fenil)-étert, mely képletben

X és Y jelentése a fenti, ezután valamely (VII) általános képletű halogén-alkánkarbonsavval, vagy ennek származékával, mely képletben

Hal, R, n és Z⁴ jelentése a fenti, vagy γ-valerolaktonnal egy második kondenzációs reakció útján átalakítjuk a kívánt vegyületté. A (VI) és a (VII) általános képletű vegyületeket, vagy a γ-valerolaktont ekvimoláris mennyiségben alkalmazzuk. A reakciót egy alkálikus anyag jelenlétében, melynek mennyisége 1–1,2 mól-szorosa az alkalmazott (VI) általános képletű vegyület mennyiségének, 40–200 °C hőmérsékleten, előnyösen atmoszférikus nyomáson, 0,5–10 órán át végezzük.

(A-3) A (IV) általános képletű vegyület, melyben

X, Y, R, n és Z⁴ jelentése a fenti, vagy ennek valamely sója előállítható a következőképpen: először valamely (II) általános képletű szubsztituált piridint, mely képletben

Hal, X és Y jelentése a fenti, valamely (Va) általános képletű hidrokinnon-monoalkil-éterrel reagáltatunk, mely (Va) általános képletben

„alkil” jelentése valamely 1–6 szénatomos alkilcsoport. Ezt a kondenzációs reakciót egy alkálikus anyag jelenlétében, melynek mennyisége 1–1,2 mól-szorosa a (Va) általános képletű vegyület mennyiségének, legalább 50 °C-on, előnyösen 70–180 °C hőmérsékleten, előnyösen légköri nyomáson, 1–20 órán át, előnyösen 1–10 órán át végezzük. A (II) és (Va) általános képletű vegyületet ekvimoláris mennyiségben alkalmazzuk. Az így nyert (VIa) általános képletű szubsztituált piridil-(p-alkoxi-fenil)-étert, mely képletben

X, Y és „alkil” jelentése a fenti, ezután dezalkilezéssel átalakítjuk (VI) általános képletű szubsztituált piridil-(p-hidroxi-fenil)-éterre, mely általános képletben

X és Y jelentése a fenti.

A reakció harmadik lépésében a (VI) általános képletű vegyületet valamely (VII) általános képletű halogén-alkánkarbonsavval vagy származékával, mely (VII) általános képletben

Hal, R, n és Z⁴ jelentése a fenti, vagy γ-valerolaktonnal kondenzációs reakció útján átalakítjuk a kívánt vegyületté. A (VI) és a (VII) általános képletű vegyületet, vagy a γ-valerolaktont, ekvimoláris mennyiségben alkalmazzuk. A kondenzációs reakciót egy alkálikus anyag jelenlétében, melynek mennyisége 1–1,2 mól-szorosa az alkalmazott (VI) általános képletű vegyület mennyiségének, 40–200 °C hőmérsékleten, előnyösen légköri nyomáson, 0,5–10 órán át végezzük.

A fenti kondenzációs reakciókban alkalmazható alkálikus anyagok például az alkálifém-hidroxidok, így a nátrium-hidroxid vagy kálium-hidroxid, és az

alkálifém-karbonátok, így a nátrium-karbonát vagy a kálium-karbonát. Az első kondenzációs reakcióban a megfelelő reakcióhőmérséklet legalább 50 °C, előnyösen 70–180 °C, és a reakcióidő általában 1–20

óra, előnyösen 1–10 óra. Ebben a reakcióban oldószerként egy keton, mint például a metil-etil-keton, vagy a metil-izobutil-keton, vagy egy poláros aprotikus oldószer, mint például a dimetil-formamid, dimetil-acetamid, dimetil-szulfoxid, N-metil-pirrolidon, hexametil-foszforamid vagy a szulfolán alkalmazható. A második kondenzációs reakcióban a megfelelő reakcióhőmérséklet 40–200 °C és a reakcióidő általában 0,5–10 óra. Ebben a második kondenzációs reakcióban oldószerként egy keton, mint például a metil-etil-keton vagy a metil-izobutil-keton, vagy a toluol alkalmazható.

A dezalkilezésnél alkalmazott dezalkilezőszer mennyisége 1,5–2 mól-szorosa a (VIa) általános képletű vegyület mennyiségének.

Ha dezalkilezőszerként piridin-hidrokloridot alkalmazunk, akkor kívánatos, hogy a reakcióhőmérséklet 50–250 °C legyen, előnyösen 130–200 °C, a reakcióidő leginkább 1–10 óra, és a nyomás légköri nyomás. Ha valamely hidrogén-halogenidet, mint például hidrogén-bromidot vagy hidrogén-jodidot, 40–60 súly%-os koncentrációban alkalmazunk dezalkilezőszerként, akkor a dezalkilezési reakciót előnyösen valamely 1–4 szénatomos zsírsav oldószer jelenlétében, mint például ecetsav vagy ecetsavanhidrid jelenlétében (ennek mennyisége 1–50-szerese a (VIa) általános képletű vegyület térfogatának), 1–10 órán át, előnyösen légköri nyomáson, előnyösen 90–150 °C hőmérsékleten végezzük.

A (IV) általános képletű vegyületekben levő Z⁴ csoportot a következő módszerekkel alakíthatjuk át az (I) általános képletű vegyületek Z¹-csoportjává.

(1) Sók képzése

A (IVa) általános képletű vegyületet, mely általános képletben

X, Y, R és n jelentése a fenti, egy alkálikus anyaggal (például nátrium-hidroxiddal, kálium-hidroxiddal, ammóniával stb.) semlegesítjük, és így az (Ic) általános képletű vegyületet nyerjük, mely általános képletben

X, Y, R és n jelentése a fenti, [⊕]Kat jelentése alkálifém-, ammónium- vagy alkil-ammónium-ion.

(2) Halogenidek képzése

A (IVa) általános képletű vegyületet valamely halogénezőszerrel (például SOCl₂, PCl₃, PCl₅, POCl₃ stb.) reagáltatva valamely (Id) általános képletű vegyület keletkezik, mely (Id) általános képletben

X, Y, R és n jelentése a fenti és

Z_d¹ jelentése halogénatom.

(3) Amidok képzése

Valamely (IV) vagy (Id) általános képletű vegyületet egy Z_c¹-H általános képletű aminnal, mely képletben

Z_c¹ jelentése aminocsoport, (1–4 szénatomos alkil)-amino-csoport, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-metil-amino-csoport, hidroxi-karbonil-metil-

-amino-csoport, anilincsoport, amelyben adott esetben a fenilgyűrű 1–3 halogénatommal szubsztituált, vagy egy pirid-2-il-amino-csoport, amináljuk, és ily módon az (Ie) általános képletű vegyületet nyerjük, mely képletben X, Y, R, n és Z_e^1 jelentése a fenti.

(4) Tioészterek képzése

Valamely (Id) általános képletű vegyületet egy Z_b^1 -H általános képletű merkaptánnal, mely képletben

Z_b^1 jelentése valamely (1–4 szénatomos alkil)-tio-csoport, (2–4 szénatomos alkenil)-tio-csoport, vagy fenil-tio-csoport, melyben adott esetben a fenilgyűrű 1–3 halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, reagáltatunk, és ily módon az (If) általános képletű vegyületet nyerjük, mely képletben X, Y, R, n és Z_b^1 jelentése a fenti.

(5) Észterek képzése

(5–1) Valamely (IVa) vagy (Id) általános képletű vegyületet egy Z_e^1 -H általános képletű alkohollal, mely képletben

Z_e^1 jelentése valamely 1–6 szénatomos alkoxicsoport, amelyben az alkilcsoport adott esetben 1–3 halogénatommal szubsztituált, (1–4 szénatomos alkoxi)-(1–4 szénatomos alkoxi)-csoport, (2–4 szénatomos alkenil)-oxi-csoport, (2–4 szénatomos alkinil)-oxi-csoport, 3–6 szénatomos cikloalkoxicsoport, melyben adott esetben a cikloalkilcsoport 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-(1–4 szénatomos alkoxi)-csoport, fenoxi-csoport, melyben adott esetben a fenilgyűrű 1–3 halogénatommal, vagy valamely 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, benzil-oxi-csoport, vagy oxiranil-metil-oxi-csoport,

észterezünk, és ily módon az (Ig) általános képletű vegyületet nyerjük, mely képletben

X, Y, R, n és Z_e^1 jelentése a fenti.

(5–2) Valamely (IVb) általános képletű vegyületet, mely képletben

X, Y, R és n jelentése a fenti,

egy Z_e^1 -H általános képletű alkohollal, melynek jelentését a fentiekben már leírtuk, átészterezzük egy Lewis-féle savas katalizátor (például BF_3 stb.) jelenlétében, és ily módon az (Ig) általános képletű vegyületet kapjuk.

(6) Savak képzése

Valamely (IVb) általános képletű vegyületet hidrolizálva (például egy alkalmas savval vagy alkálikus anyaggal) egy (IVa) általános képletű vegyületet nyerünk.

A (II) általános képletű kiindulási anyagok közül valamely (IIa) általános képletű vegyületet, mely általános képletben

8

Y jelentése a fenti és

Y' jelentése fluor- vagy klóratom, például a következő módon állíthatjuk elő:

5 2-amino-5-metil-piridint [melyet például a Chemical Abstracts, 43 7050i (1949) referátum ismeret] előzetes halogénezéssel vagy anélkül diazotálunk, és ily módon a (IIb) általános képletű vegyületet nyerjük, mely képletben

Y'' jelentése hidrogén-, klór- vagy brómatom, Y''' jelentése egy halogénatom, előnyösen fluor-, klór- vagy brómatom.

Ezt a (IIb) általános képletű vegyületet ezután ultrabolya sugárzásban klórozva a (IIc) általános képletű vegyületet nyerjük, mely képletben

Y és Y''' jelentése a fenti, majd ezt a vegyületet hidrogén-fluoriddal 0–50 °C hőmérsékleten, vagy valamely fém-fluoriddal, mint például antimon-trifluoriddal, 100–250 °C hőmérsékleten reagáltatjuk, és ily módon a fenti (IIa) általános képletű vegyületet nyerjük.

A többi kiindulási anyagot, például a hidrokinton, az (Va) általános képletű hidrokinton-monoalkil-étert, a (III) általános képletű p-hidroxifenoxi-alkánkarbonsavat vagy ennek származékát, a (VII) általános képletű halogén-alkánkarbonsavat vagy ennek származékát például a 4 046 553 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás ismerteti. Továbbá, a trifluor-metil-jodidot, amely a jelen találmányban szintén kiindulási anyagként van leírva, például az Org. Reaction, 9, 358. közlemény ismerteti.

Az alábbiakban a találmány szerinti készítmények hatóanyagának előállítására néhány jellegzetes példát közlünk. Ha másképp nem jelöljük, minden rész, százalék, arány és hasonló súly szerint van megadva.

1. példa

Etil- α -[4-(5-(trifluor-metil)-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát előállítása

(A–1)

a) 40 ml dimetil-szulfoxid, 4,2 g hidrokinton, 5,0 g 2-klór-5-(trifluor-metil)-piridin és 2,3 g kálium-hidroxid elegyét kevertetve, 150 °C hőmérsékleten, 2 órán át, nitrogénatmoszférában reagálni hagyjuk. Miután a reakciótermék kihűlt, megfelelő mennyiségű jeges-vízbe öntjük. A keveréket ezután 30%-os koncentrált sósavval semlegesítjük, és metilén-kloriddal extraháljuk. Az extraktumot vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, majd a metilén-kloridot desztillációval eltávolítjuk. Az ily módon nyert termék 2,5 g 2-(4-hidroxifenoxi)-5-(trifluor-metil)-piridin, melynek olvadáspontja 82–84 °C.

b) 40 ml dimetil-szulfoxid, 5,0 g hidrokinton-monometil-éter, 5,0 g 2-klór-5-(trifluor-metil)-piridin és 2,3 g kálium-hidroxid elegyét kevertetve, 150 °C hőmérsékleten, 3 órán át reagálni hagyjuk. Miután a reakciótermék kihűlt, megfelelő mennyiségű jeges vízbe öntjük. A keveréket ezután metilén-kloriddal

extraháljuk, az extraktumot vízzel mossuk, és vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. A metilén-kloridnak desztillációval történő eltávolítása után a 2-(4-metoxi-fenoxi)-5-(trifluor-metil)-piridin tartalmú visszamaradó terméket 5,0 g piridin-hidrokloriddal elegyítjük. Ezt a keveréket 140–160 °C hőmérsékleten, kevertetve, 2 órán át reagálni hagyjuk. Miután a reakciókeverék kihűlt, megfelelő mennyiségű jeges vízbe öntjük, majd metilén-kloriddal extraháljuk. A metilén-kloridos fázist ezután 5%-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal vissza extraháljuk, és az így nyert vizes extraktumból 30%-os koncentrált sósavval való savanyítás után a termék szilárd anyagként kiválik, és ezt az anyagot szűrjük, majd szárítjuk. Az így módon nyert termék 2,1 g 2-(4-hidroxi-fenoxi)-5-(trifluor-metil)-piridin.

Az a) és b) példa szerinti eljárással nyert 2-(4-hidroxi-fenoxi)-5-(trifluor-metil)-piridinből 5,1 g-t és 3,6 g etil- α -bróm-propionátot 50 ml metil-etil-ketonban feloldunk, és ezt az oldatot visszafolyató hűtő alkalmazásával, 3,3 g vízmentes kálium-karbonát jelenlétében, 2 órán keresztül 80 °C hőmérsékleten reagálni hagyjuk. Miután a reakció teljesen végbement, a reakciótermékhez vizet adunk, hogy a megmaradt szilárd anyag teljesen feloldódjon, majd a reakciókeveréket csökkentett nyomáson bepároljuk a metil-etil-keton ledesztillálásával. A maradékot ezután toluollal extraháljuk, az extraktumot vízzel mossuk, majd vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. A toluolnak desztillációval történő eltávolítása után egy olajos terméket nyerünk. Ezt az olajos terméket hűtéssel megszilárdítjuk, n-hexánnal mossuk, majd szárítjuk, és így módon 1,8 g kívánt terméket kapunk, melynek olvadáspontja 63–65 °C.

(A-2)

9,1 g 2-klór-5-(trifluor-metil)-piridint és 21,0 g etil- α -(4-hidroxi-fenoxi)-propionátot 50 ml dimetil-szulfoxidban feloldunk, és az oldatot kevertetve 13,8 g vízmentes kálium-karbonát jelenlétében, 150 °C hőmérsékleten, 2 órán át reagálni hagyjuk. Miután a reakciótermék lehűlt, jeges vízbe öntjük, és a visszamaradó szilárd anyagot toluollal extraháljuk. A toluolos fázist néhányszor vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, a toluolt desztillációval eltávolítjuk, és így módon 12,4 g olajos anyagot nyerünk (i).

A vizes fázist, amelyet a fenti toluolos extrakciónál félretettünk, toluollal mossuk, majd 30%-os koncentrált sósavval savanyítjuk, miáltal egy olajos anyagot kapunk. Ezt az olajos anyagot metilén-kloriddal extraháljuk, vízzel alaposan átmossuk, majd vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. A metilén-kloridnak desztillációval történő eltávolítása után 9,0 g olajos anyagot kapunk, amelyet ezután feleslegben alkalmazott etil-alkohollal elegyítünk. A keverékhez hozzáadunk bór-trifluoridnak dietil-éteres oldatából 2 ml-t, majd visszafolyató hűtő alkalmazásával, 2 órán át, 80 °C hőmérsékleten forraljuk. A keverékhez kis mennyiségű vizet adunk, és a kialakult olajos fázist, az etil-alkohol ledesztillálása után, metilén-kloriddal extraháljuk. Az extraktumot vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, és a metilén-kloridot desztillációval eltávolítjuk. Így módon 6,0 g olajos anyagot (ii) nyerünk.

A fenti eljárásokkal nyert (i) és (ii) olajos anyagokat egyesítjük, szilikagél kromatográfiás oszlopon adszorbeáljuk, majd toluollal eluáljuk. Miután az eluátumból a toluolt ledesztilláltuk, 11,6 g olajos anyag marad vissza, mely anyagnak hűtéssel történő megszilárdítása, majd ezt követően n-hexánnal való mosása és szárítása után 6,5 g kívánt terméket nyerünk.

2. példa

α -[4-(5-(trifluor-metil)-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionsav előállítás

(A)

16 g 2-(4-hidroxi-fenoxi)-5-(trifluor-metil)-piridint 100 ml toluolban feloldunk, 7 g nátrium-hidroxidot adunk az oldathoz 60 °C hőmérsékleten, majd 30 percen át kevertetjük. Ezután 8,8 g α -klór-propionsavat, 50–80 °C hőmérsékleten, cseppenként adunk a keverékhez, majd 1 órán át kevertetjük, és ezután még 7,6 g nátrium-hidroxidot adunk hozzá. Ezt a keveréket visszafolyató hűtő alkalmazásával 110 °C-ra melegítve, 1–1,5 órán át reagálni hagyjuk. Az így nyert reakciótermékhez ezután vizet adunk, és a keveréket 10%-os kénsavval semlegesítjük. Ezt a keveréket 70–80 °C hőmérsékleten állni hagyjuk, hogy a szerves és a vizes fázis szétváljon. A szerves fázishoz vizet és nátrium-hidroxidot adunk, és a keveréket 70–80 °C-on kevertetjük, amíg a pH értéke 9–10-re beáll. A toluol eltávolítása után a visszamaradó vizes oldatot 10%-os kénsavval átsavanyítjuk, 100 ml toluolt hozzáadunk, vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk és szűrjük. A toluolt ezt követően eltávolítjuk, és a visszamaradó anyagot n-hexánnal mossuk, és így módon 16,8 g kívánt terméket nyerünk, melynek olvadáspontja 97–100 °C.

(B)

4,1 g etil- α -[4-(5-jód-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionátot, 2,45 g trifluor-metil-jodidot, 40 ml piridint és 1,62 g réz-por egy autoklávban elegyítünk, és a keveréket 120–130 °C hőmérsékleten kevertetve, 12 órán át reagálni hagyjuk. Miután a reakció teljesen végbement, a reakciókeveréket hagyjuk kihűlni, és a hozzáadott dietil-éter hatására kicsapódott réz-sót a keverékből kiszűrjük. Az észtert tartalmazó oldatot először vízzel, azután 15%-os hígított sósavval, majd újból vízzel mossuk, és vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. Ezután az észtert tartalmazó oldatot bekoncentráljuk, és a visszamaradó olajos anyagot (5 g) szilikagél oszlopon, kromatográfiás módszerrel tisztítjuk (eluálószerként metilén-kloridot használunk). Az eluátumot csökkentett nyomáson desztilláljuk, és így módon 1,9 g kívánt terméket nyerünk, melynek forráspontja 182–185 °C/4,00 mbar.

(C)

4 g nátrium-hidroxid, 16 ml víz és 16 ml etil-alkohol keverékéhez a 2. (B) példa szerinti eljárással nyert etil- α -[4-(5-(trifluor-metil)-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát 3,55 g-ját hozzáadjuk, és az így nyert keveréket kevertetve, szobahőmérsékleten, 2 órán át reagálni hagyjuk. Miután a reakció teljesen végbement,

ment, megfelelő mennyiségű jeget adunk a reakciókeverékhez, majd 30%-os koncentrált sósavval meg-savanyítjuk. A kicsapódó kristályokat kiszűrve és vízzel mosva és szárítva 2,5 g kívánt terméket nyerünk.

3. példa

Metil- α -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát előállítása

(A)

255 g 2-(4-hidroxi-fenoxi)-5-(trifluor-metil)-piridint, 199,1 g metil- α -bróm-propionátot és 207 g 15 vízmentes kálium-karbonátot 2 órán át 1000 ml metil-etil-etonban reagálni hagyjuk, mialatt visszafolyatósító hűtő alkalmazásával a keveréket 80 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk. Miután a reakciókeverék kihűlt, a szervesen oldott szűrővel eltávolítjuk, és a metil-etil-eton ledesztilláljuk. A visszamaradó anyagot metilén-kloriddal extraháljuk, és az extraktumot először vízzel, majd nátrium-hidrogén-karbonát 5%-os vizes oldatával, majd újból 25 vízzel mossuk. Az extraktumot vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, és a metilén-kloridot desztillációval eltávolítjuk, majd az így nyert 346 g olajos anyagot gyorsan lehűtjük, hogy egy szilárd anyagot kapjunk. Ezt a szilárd anyagot n-hexánnal mossuk, etil-alkoholból átkristályosítjuk, és így módon 196 g 30 kívánt terméket nyerünk, melynek olvadáspontja 72–74 °C.

(B)

33 ml metil-alkoholban a 2.(B) példa szerinti eljárással nyert α -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionsav 3,27 g-ját feloldjuk, és ehhez bór-trifluoridnak dietil-éteres oldatából 0,5 g-ot adunk, majd a reakciókeveréket visszafolyatósító hűtő alkalmazásával 3 órán át reagálni hagyjuk úgy, hogy 64 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk. Miután a reakció teljesen végbement, kis mennyiségű vizet adunk a keverékhez, és ezt csökkentett nyomáson bepároljuk, majd metilén-kloridos extrakciót végzünk. Az extraktumot vízzel mossuk, és vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. A metilén-kloridot desztillációval eltávolítjuk, és a visszamaradó anyagot csökkentett nyomáson bepároljuk. A visszamaradó 2,3 g olajos anyag a kívánt termék, melynek forráspontja 175–177 °C/2,67 mbar. Ez az olajos anyag állás közben megszilárdul, és egy olyan szilárd termék keletkezik, melynek olvadáspontja 72–74 °C.

4. példa

Nátrium- α -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát előállítása

3,27 g α -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionsavat kis mennyiségű etil-alkoholban feloldunk, és 0,8 g 50%-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal elegyítjük. A keveréket ezután szobahőmér-

10

sékleten, kevertetve 30 percig reagálni hagyjuk, majd a reakciókeveréket csökkentett nyomáson bepároljuk. A kiváló kristályokat ezután szárítjuk, és így módon 3,0 g kívánt terméket nyerünk, melynek olvadáspontja 70–75 °C.

5. példa

10 Metil- α -[4-(3-klór-5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát előállítása

(A–1)

6 g 2,3-diklór-5-(trifluor-metil)-piridint, 40 ml dimetil-szulfoxidot, 4,2 g hidrokinont és 2,3 g kálium-hidroxidot 150 °C-on, 2 órán át kevertetve, nitrogénatmoszférában reagálni hagyunk. Miután a reakciókeverék kihűlt, megfelelő mennyiségű jeges vízbe öntjük. A reakciókeveréket 30%-os koncentrált sósavval semlegesítjük, és metilén-kloriddal extraháljuk. Az extraktumot vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, majd a metilén-kloridot desztillációval eltávolítva 2,7 g 2-(4-hidroxi-fenoxi)-3-klór-5-(trifluor-metil)-piridint (olvadáspontja 70–72 °C) nyerünk. Ennek a 2-(4-hidroxi-fenoxi)-3-klór-5-(trifluor-metil)-piridinnek 5,8 g-ját és 3,3 g metil- α -bróm-propionátot 50 ml metil-etil-etonban feloldunk, és az így nyert keveréket visszafolyatósító hűtő alkalmazásával 3,3 g vízmentes kálium-karbonát jelenlétében 2 órán át, 80 °C-ra melegítve és ezen a hőmérsékleten tartva, reagálni hagyjuk. A reakciókeverékhez vizet adunk, majd bepároljuk a metil-etonnak csökkentett nyomáson történő ledesztillálásával. A visszamaradó anyagot toluóllal extraháljuk, az extraktumot vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. A toluolnak desztillációval történő eltávolítása után egy olajos anyag marad vissza. Ezt az olajos anyagot ezután hűtéssel megszilárdítjuk, n-hexánnal mossuk, majd szárítjuk, és így módon 2,2 g kívánt terméket nyerünk, melynek olvadáspontja 67–69 °C.

(A–2)

45 4,3 g 2,3-diklór-5-(trifluor-metil)-piridint és 4 g metil- α -(4-hidroxi-fenoxi)-propionátot 30 ml dimetil-szulfoxidban oldunk, majd ezt az oldatot 3,3 g vízmentes kálium-karbonát jelenlétében, kevertetve, 150 °C hőmérsékleten, 2 órán át reagálni hagyjuk. 50 Miután a reakciókeverék kihűlt, jeges vízbe öntjük, és az így nyert szilárd anyagot toluóllal extraháljuk. A toluolos fázist néhányszor vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, és a toluolt desztillációval eltávolítjuk. A visszamaradó olajos anyag (iii) 55 súlya 3,5 g.

A félretett vizes fázist toluóllal mosva, ezt követően pedig 30%-os koncentrált sósavval meg-savanyítva, egy olajos anyagot kapunk. Az olajos anyagot metilén-kloriddal extraháljuk, az extraktumot vízzel mossuk, és vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. Az extraktumból a metilén-klorid eltávolítása után 1,5 g olajos anyag marad vissza. Ezt az anyagot feleslegben alkalmazott metil-alkohollal ele-

gyítjuk, majd az oldathoz bór-trifluoridnak dietil-éteres oldatából 2 ml-t adunk, és ezt az elegyet visszafolyató hűtő alkalmazásával, 64 °C-ra melegítve, 2 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk. Ezt követően kis mennyiségű vizet adunk a keverékhez, és a metanolnak desztillációval való eltávolítása után egy olajos anyagot kapunk, mely anyagot metilén-kloriddal extraháljuk, az extraktumot vízzel mosuk, és vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk. A metilén-kloridnak desztillációval történő eltávolítása után nyert termék 1,2 g olajos anyag (iv).

Az egyesített (iii) és (iv) olajos anyagokat szilikagél kromatográfiás oszlopon adszorbeáljuk, majd toluollal eluáljuk. A toluolt az eluátumból eltávolítjuk, és így 2,5 g olajos anyag marad vissza, melyet hűtéssel megszilárdítunk, n-hexánnal mosunk, szárítjuk, és így módon 2,1 g kívánt terméket nyerünk.

6. példa

γ -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-valeriánsav előállítása

10 g 2-[4-hidroxi-fenoxi]-5-(trifluor-metil)-piridinhez nátrium-hidroxid (1,8 g) 50%-os vizes oldatát és 20 ml toluolt adunk, és ezt 10 percen keresztül kevertetjük. Ezután a toluolt vízzel alkotott azeotrópos keverékként eltávolítjuk, majd 20 g γ -valerolaktont adunk a keverékhez, és ezt kevertetve, 170–180 °C hőmérsékleten 5 órán át reagálni hagyunk. Miután a reakció teljesen végbement, a reakciókeveréket vízhez hozzáadjuk, majd 30%-os koncentrált sósavval megsavanyítjuk, és azután a reakciókeverékből egy szilárd anyag válik ki. Ezt a szilárd anyagot 20 ml metilén-kloriddal extraháljuk, az extraktumot vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, szűrjük, az oldószer desztillációval eltávolítjuk, és így módon 4 g kívánt terméket nyerünk, melynek olvadáspontja 231–235 °C.

7. példa

Etil- γ -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-valerát előállítása

40 g γ -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-valeriánsavat 10 ml etil-alkoholban feloldunk, és az oldathoz bór-trifluorid dietil-éteres oldatának 0,5 ml-ét hozzáadjuk. A keveréket ezután visszafolyató hűtővel ellátott edényben 78 °C-ra felmelegítjük, 3 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, majd a reakciókeveréket hagyjuk kihűlni. 10 ml metilén-kloridot adunk hozzá, és a keveréket néhányszor vízzel mossuk. A metilén-kloridos fázist vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, szűrjük, a metilén-kloridot a szűrletből ledesztilláljuk, és így módon 4,1 g kívánt terméket nyerünk, melynek forráspontja 150–153 °C/l.

8. példa

α -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionanilid előállítása

4 g α -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionil-kloridot, melyet α -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionsavból és tionil-kloridból szokásos módon állítunk elő és 1,3 g anilint 10 ml benzolban oldunk, és 1,2 g piridint cseppenként, kevertetés közben hozzáadjuk az oldathoz. Az így nyert keveréket ezután visszafolyató hűtővel ellátott edényben 80 °C-ra felmelegítjük, és 3 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk. A reakcióterméket néhányszor 20 ml vízzel mossuk, a benzolos fázist elkülönítjük, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk és szűrjük. A benzolt ezután desztillációval eltávolítjuk, és így 4,3 g kívánt terméket nyerünk, melynek olvadáspontja 139–141 °C.

A találmány szerinti készítmények hatóanyagaként alkalmazható vegyületek vízzel elegyítve vizes diszperziót alkotnak. A herbicid készítmények különbözőképpen formulázhatók, így például lehetnek emulgeálható koncentrátumok, nedvesíthető porok, vízzel elegyedő oldatok, porok, vagy granulátumok. A készítmények formulázásánál a hatóanyagot valamely tetszőlegesen kiválasztott, mezőgazdaságilag elfogadható hatáserősítő adalékkal elegyítjük, például valamely hordozóval, így kovafölddel, kalcium-hidroxiddal, kalcium-karbonáttal, talkummal, fehér szénnel, kaolinnal, bentonittal vagy Jeeklite-tel (a Jeeklite cég által gyártott kaolinit kereskedelmi neve), vagy egy oldószerrel, mely lehet például n-hexán, toluol, xilol, lakkbenzin, etil-alkohol, dioxán, aceton, izoforon, metil-izobutil-keton, dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid vagy víz, vagy egy anionos vagy nemionos felületaktív anyaggal, mely lehet például valamely nátrium-alkil-szulfát, valamely nátrium-alkil-benzolszulfonát, nátrium-ligninszulfonát, valamely poli(oxi-etilén)-lauril-éter, valamely poli(oxi-etilén)-alkil-aril-éter, valamely poli(oxi-etilén)-zsírsav-észter vagy valamely poli(oxi-etilén)-szorbitán-zsírsav-észter. A találmány szerinti készítményekben a hatóanyag és az adalékanyag aránya 1–90 : 99–10 súlyrész lehet, előnyösen 1–70 : 99–30 súlyrész.

A találmány szerinti herbicid készítmények megfelelő mezőgazdasági vegyszerekkel elegyíthetők vagy együtt alkalmazhatók, így például más herbicidekkel, inszekticidekkel (rovarirtó szerek) vagy fungicidekkel (gombaölő szerek), vagy elegyíthetők bizonyos mezőgazdasági szerekkel, mint például valamely műtrágyával, termőföldet javító szerrel, termőfölddel vagy homokkal, a formulázással vagy alkalmazással egyidőben. Némelykor mindkétfele szerrel való együttalkalmazás jobb hatást eredményez.

Az alábbiakban a találmány szerinti herbicid készítményekre néhány tipikus példát ismertetünk.

I. példa

20 súlyrész etil- α -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionátot, 60 súlyrész xilolt és 20 súlyrész Sorpol 2806B-t mint felületaktív anyagot (a

Toho Chemical Co. Ltd. által előállított keverék kereskedelmi neve, mely tartalmaz egy poli(oxi-etilén)-fenil-fenol származékot, egy poli(oxi-etilén)-alkil-aril-étert, egy poli(oxi-etilén)-szorbitál-alkilátot és egy alkil-aril-szulfonátot, keveréssel homogenizáljuk, és ily módon egy emulgeálható koncentrátumot nyerünk.

II. példa

15 súlyrész etil- γ -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-valerátot, 65 súlyrész xilolt és 20 súlyrész poli(oxi-etilén)-sztearátot alaposan összekeverve, homogenizálva egy emulgeálható koncentrátumot kapunk.

III. példa

58 súlyrész bentonitot, 30 súlyrész Jeeklite-t és 5 súlyrész nátrium-ligninszulfonátot összekeverünk és 20 granuláljuk. Ezután egy oldatot, melyet 7 súlyrész allil- α -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionátnak acetonnal való hígításával állítunk elő, ráporlasztunk a már granulált másik alkotórészre, és ily módon egy szemcsés, granulált anyagot kapunk.

IV. példa

40 súlyrész N-(piridin-2-il)- α -[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionamidot, 55 súlyrész Jeeklite-t, 2 súlyrész nátrium-alkil-benzolszulfonátot és 3 súlyrészt fehér szénnek és poli(oxi-etilén)-alkil-aril-éternek egyenlő arányú keverékéből alaposan összekeverünk, homogenizálunk, majd elporítjuk, és ily módon egy nedvesíthető port nyerünk.

V. példa

78 súlyrész Jeeklite-t, 15 súlyrész fehér szenet, 2 súlyrész Lavelin S-t (a Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. által előállított nátrium-naftalinszulfonát-formaldehid kondenzátum kereskedelmi neve) és 5 súlyrész Sorpol 5039-et (a Toho Chemical Co., Ltd. által előállított valamely poli(oxi-etilén)-alkil-aril-éter-szulfát kereskedelmi neve) összekeverjük, és az így nyert keveréket metil- α -[4-/3-klór-5-(trifluor-metil)-2-piridil-oxi]-fenoxi]-propionáttal 4 : 1 súlyarányban elegyítjük, és ily módon egy nedvesíthető port nyerünk.

VI. példa

20 súlyrész nátrium- α -[4-(5-/trifluor-metil/-piridil-oxi)-fenoxi]-propionátot, 5 súlyrész poli(etilén-glikol)-oktil-fenil-étert, 2 súlyrész nátrium-dodecil-benzolszulfonátot és 73 súlyrész vizet alaposan összekeverünk, homogenizálunk, és ily módon egy vízzel elegyedő oldatot kapunk.

VII. példa

80 súlyrész n-propil-2-[4-(5-trifluormetil-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionátot és 15 súlyrész Sorpol 320-L-t [a Toho Chemical Co., Ltd. által előállított poli(oxi-etilén)-sztirol-fenil-éter és alkil-aril-alkil-szul-

fonát keverékének kereskedelmi neve) alaposan elkeverünk. A termék oldva emulgeálható koncentrátumot ad.

VIII. példa

3 súlyrész n-propil-2-[4-(5-/trifluor-metil/-2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionátot 5 súlyrész fehér szenet és 92 súlyrész agyagot egyenletesen porítunk, és összekeverünk. Ily módon szóróport állítunk elő.

A találmány szerinti készítmények hatóanyaga sajtós, egyedi gyomirtó aktivitással rendelkezik, melyet a fentiekben már ismertettünk, és amelyről az alábbiakban részletesebben írunk.

(1) A találmány szerinti készítmények fűfélék gyomok kiirtására alkalmazhatók, és a kezelés kétféle módon történhet; vagy úgy, hogy kikelés előtt (pre emergence) a termőföldre vagy a növekedésben levő gyomnövények leveleire visszük fel a készítményt. Részletesebben, a szóban forgó készítményekkel a fűfélék gyomok kiirtása úgy történik, hogy mikor a növény körülbelül 1 méter magasságot elér, akkor a kezelést a készítménynek a levelekre történő felvitelével végezzük. Mivel a készítmény nagymértékben veszélytelen a széles-levelű mezőgazdasági terményekre, így például a szójabab, földimogyoró és a gyaptra, megfelelően alkalmazható szelektív gyomirtószerként magasan fekvő földterületeken.

(2) Ha az alkalmazás és adagolás módját és az alkalmazás idejét megfelelő módon választjuk ki – például, ha a gyomnövények leveleire, melyek kultúrnövényekkel, mint például kukoricával, stb. együtt fejlődnek, kis mennyiségű (5–20 g/100 m²) találmány szerinti herbicid készítményt viszünk fel, miután a növények kissé már kinőttek – akkor ezeket a készítményeket olyan földterületeken is alkalmazhatjuk, ahol fűfélék terményeket termesztene. Továbbá, ha a herbicid készítmény felhasznált mennyiségét igen nagy mértékben megnöveljük, vagy más herbicidekkel együtt alkalmazzuk, akkor fűféléken kívül más fajta gyomnövények is kiirthatók.

(3) A találmány szerinti készítmények halakra csak kis mértékben mérgezők (toxikusak), így nem gyakorolnak hatást a halászatra.

Ezeket a készítményeket legalkalmasabb magasan fekvő termőföldeken alkalmazni, különösen ahol széles levelű terményeket termesztene, és alkalmazhatók még gyümölcsösökben, fásított területeken és más nem-mezőgazdasági földterületeken is. Az alkalmazás módja vagy az, hogy a termőföldet kezeljük, vagy pedig a növény leveleire visszük fel a készítményt, felszíni termesztési vagy vízzel elárasztott termesztési körülmények között. A felhasznált mennyiség különböző faktoroktól függ, így például az éghajlati körülményektől, a talaj állapotától, a készítmény formálásától, az alkalmazás idejétől és módjától, a termények típusától, amelynek alkalmazzuk a készítményt, és a gyomnövények fajtájától, amelyeket ki akarunk irtani. Ha a készítményt szilárd alakban, például porként vagy granulátumként alkalmazzuk, akkor a felhasznált

készítményben a hatóanyag koncentrációja 0,1–1,000 g/100 m², előnyösen 0,5–500 g, még előnyösebben 1–250 g/100 m².

Az alábbiakban a herbicid készítményekkel végzett vizsgálatokat (teszteket) és ezek eredményeit ismertetjük.

1. tesztpélda

1/30 m² területet termőfölddel feltöltöttünk úgy, hogy magasföldi körülményeket biztosítottunk. Ezen a területen ehető kakaslábfű, retek és szójabab előre meghatározott mennyiségű magjait elszórtuk, majd befedtük körülbelül 1 cm vastagságú termő-

15

földdel, amely fűféle gyomok magjait, mint például nagy ujjasmuhar (*Digitaria adscendens* HENR.), kakaslábfű (*Echinochloa crus-galli* BEAUV.), zöld ecetpázsit (*Setaria viridis* BEUV.) stb. magjait tartalmazta. Két nappal a magok elvetése után a herbicid készítményeket ezen a területen elporlasztottuk, és a gyomok növekedését 30 nappal a bepermetezés után vizuálisan értékeltük. Az 1%-os vizes diszperzióként formált herbicid készítmények hatóanyagai az I. táblázatban felsorolt vegyületek voltak. Az I. táblázatban 10 fokozatban ismertettük a vizuális értékelés eredményeit, mégpedig a 10 jelzi a növekedés teljes gátlását és az 1 azt, hogy a növekedés egyáltalán nem volt gátolva.

I. táblázat

Vegyület száma	Hatóanyag mennyisége (g/100 m ²)	A növekedés gátlásának mértéke			
		Ehető kakaslábfű	Retek	Szójabab	Fűféle gyomnővények
1	50	8	1	1	10
	25	7	1	1	9
2	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
3	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
4	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
5	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
6	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
7	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
9	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
10	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
11	50	8	1	1	10
	25	7	1	1	9
12	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
13	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
14	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
15	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
16	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
17	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
18	50	10	2	1	10
	25	10	1	1	10
19	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10

13

I. táblázat folytatása

Vegyület száma	Hatóanyag mennyisége (g/100 m ²)	A növekedés gátlásának mértéke			
		Ehető kakaslábfű	Retek	Szójabab	Fűféle gyom- növények
20	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
21	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
22	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
23	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
24	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
25	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
26	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
27	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
28	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
29	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
30	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
31	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
32	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
33	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
34	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
35	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
36	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
37	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
38	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
39	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
40	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
43	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
44	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
45	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
46	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
47	50	10	1	1	10
	25	9	1	1	9
48	50	10	1	1	10
	25	9	1	1	9

I. táblázat folytatása

Vegyület száma	Hatóanyag mennyisége (g/100 m ²)	A növekedés gátlásának mértéke			
		Ehető kakaslábfű	Retek	Szójabab	Fűféle gyom-növények
49	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
50	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
51	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
52	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
53	50	9	1	1	9
	25	8	1	1	8
54	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
55	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
56	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
57	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
58	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
59	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
60	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
61	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
62	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
63	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
64	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10

2. teszt példa

II. táblázat

1/30 m² alapterületű edényeket megtöltöttünk termőfölddel, magassági körülményeket biztosítva, és ehető kakaslábfű és szójabab előre meghatározott mennyiségű magjait elszórtuk a felületen, majd körülbelül 1 cm vastagságú termőfölddel befedtük. Mikor az ehető kakaslábfű átlagosan 2–3 leveles fejlődési állapotban volt, a vizes diszperzió formátumú herbicid készítményeket előre meghatározott mennyiségben a növény leveleire felvittünk. A herbicid készítmények hatóanyagai a II. táblázatban feltüntetett vegyületek voltak. 20 nappal a készítménnyel történt kezelés után a kakaslábfű és a szójabab növekedésének mértékét vizuálisan meghatároztuk, és a növekedés gátlásának mértékét ugyanolyan módon, mint az 1. példában, 10 fokozatban értékeltük. Az így nyert eredményeket az alábbi II. táblázat ismerteti.

Vegyület száma	Hatóanyag koncentrációja (ppm)	Növekedés gátlásának mértéke	
		Ehető kakaslábfű	Szójabab
2	400	10	1
	200	10	1
3	400	10	1
	200	10	1
9	400	10	1
	200	10	1
10	400	10	1
	200	10	1
12	400	10	1
	200	10	1
13	400	10	1
	200	10	1
15	400	10	1
	200	10	1

II. táblázat folytatása

Vegyület száma	Hatóanyag koncentrációja (ppm)	Növekedés gátlásának mértéke	
		Ehető kakaslábfű	Szójabab
16	200	10	1
	400	10	1
17	200	10	1
	400	10	1
18	200	10	1
	400	10	1
21	200	10	1
	400	10	1
25	200	10	1
	400	10	1
26	200	10	1
	400	10	1
27	200	10	1
	400	10	1
32	200	10	1
	400	10	1
37	200	10	1
	400	10	1
58	200	10	1
	400	10	1
59	200	10	1
	400	10	1

3. teszt példa

Előre meghatározott mennyiségű gyapotmagot 1/50 m² alapterületű edényekbe ültettünk. Mikor a gyapot-növény már 4 leveles fejlődési állapotban volt, vizes diszperziót alkotó herbicid készítmények-

kel bepermeteztük. Ezek a készítmények hatóanyagként a III. táblázatban feltüntetett vegyületeket tartalmazták. 20 nappal a diszperziós kezelés után a gyapot növekedésének vizuális megfigyelése alapján megbecsültük a növényekre gyakorolt mérgező (toxikus) hatását a készítményeknek. A növényre gyakorolt toxikus hatást a növény elhalásán, hervadásán és növekedésében tapasztalt gátlás nagyságának alapján becsültük meg, és az eredményeket a III. táblázatban tüntettük fel. A mérgező hatás nagyságát 10 fokozatban jelöltük meg, 10-es jelzés esetén a gyapot-növény teljes hervadását tapasztaltuk, 1-es jelzés esetében pedig nem tapasztaltunk mérgező hatást kezeletlen földdarabon nőtt növények növekedéséhez viszonyítva.

4. teszt példa

Egy kuruzslófű (*Agropyron repens*) anyanövényről, amely körülbelül 10 cm átmérőjű volt, 2 palántát elkülönítettünk, és a palántákat egyenként 1/50 m² alapterületű edényekbe átültettük. Mikor a kuruzslófű 4–5-leveles fejlődési stádiumban volt (50–60 palánta fejlődött ki; a palánták magassága 25–30 cm volt), a herbicid készítmények (vizes diszperziók) előre meghatározott mennyiségével a növényeket bepermeteztük. A készítmények hatóanyagaként a IV. táblázatban feltüntetett vegyületeket alkalmaztuk. 50 nappal a kezelés után a kuruzslófű újranövekedésének mértékét megbecsültük, és ezeket az eredményeket a IV. táblázatban tüntettük fel. Az újranövekedés mértékét 6 fokozatban értékeltük, 5-ös jelölés esetében a kuruzslófű újranövekedése teljesen gátolva volt, 0 jelölés esetében az újranövekedésnél nem tapasztaltunk gátlást, vagyis a növekedés hasonló mértékű volt, mint a kezeletlen növényeknél.

III. táblázat

Tesztvegyület	Hatóanyag mennyisége (g/100 m ²)	A növényekre gyakorolt mérgező hatás		
		Elhalás	Hervadás	Növekedés gátlása
12. sz. vegyület	5	1	1	1
	10	1	1	1
	20	2	1	1
(A) képletű 3 954 442 sz. Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásban szereplő vegyület	5	3	2	3
	10	6	5	4
	20	7	6	5
(B) képletű DT-OS 2 433 067 sz. Német Szövetségi Köztársaság-beli szabadalmi leírásban szereplő vegyület	5	3	2	3
	10	4	4	4
	20	7	5	5
(C) képletű, 4 046 533 sz. Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásban szereplő vegyület	5	2	3	1
	10	4	3	2
	20	4	3	3

IV. táblázat

Tesztvegyületek	Hatóanyag mennyisége (g/100 m ²)	Növekedés gátlásának mértéke
56. sz. vegyület	1,25 5 10	5 5 5
(D) képletű DT-OS 2 433 067 sz. Német Szövetségi Köztársaság- beli szabadalmi leírás- ban szereplő vegyület	1,25 5 10	1 2 3
(E) képletű, 4046 553 sz. Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásban szereplő vegyület	1,25 5 10	2 3 4

5. teszt példa

4–5 csomót (bütyköt) tartalmazó Johnson-fű (Sorghum halepense /L./ Pers.) két föld alatti hajtását egyenként 1/50 m² alapterületű edénybe átültettük. Amikor a Johnson-fű 4–5-leveles fejlődési stádiumban volt, a herbicid készítmények (vizes diszperziók) elől meghatározott mennyiségével bepermeteztük. Ezek a készítmények hatóanyagként az V. táblázatban feltüntetett vegyületeket tartalmazták. Körülbelül 40 nappal a kezelés után a kinőtt növények számát meghatároztuk. Az így nyert eredményeket az V. táblázatban tüntettük fel.

V. táblázat

Tesztvegyületek	Hatóanyag mennyisége (g/100 m ²)	A kinőtt növények száma
12. sz. vegyület	1,25 2,5 5	0 0 0
(F) képletű 3 954 442 sz. Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásban szereplő vegyület	1,25 2,5 5	15 13 13
(G) képletű DT-OS 2 433 067 sz. Német Szövetségi Köztársaság- beli szabadalmi leírásban szereplő vegyület	1,25 2,5 5	7 6 3
(H) képletű 4 046 553 számú Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásban szereplő vegyület	1,25 2,5 5	3 1 0
Kontroll		13

Szabadalmi igénypontok:

1. Herbicid készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 1–90%-ban (I) általános képletű vegyületet, mely képletben

X jelentése fluor- vagy klóratom,
Y jelentése hidrogén- vagy klóratom,
R jelentése hidrogénatom, metil- vagy etilcsoport,
n jelentése 0 vagy 2 és
Z¹ jelentése hidroxi-, 1–6 szénatomos alkoxi-, ahol adott esetben az alkilcsoport 1–3 halogénatommal szubsztituált, (1–4 szénatomos alkoxi)-(1–4 szénatomos alkoxi)-, (2–4 szénatomos alkenil)-oxi-, (2–4 szénatomos alkinil)-oxi-, 3–6 szénatomos cikloalkoxi-, ahol adott esetben a cikloalkilcsoport 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-(1–4 szénatomos alkoxi)-, fenoxi-, ahol adott esetben a fenilgyűrű 1–3 halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, benzil-oxi-, oxiranil-metil-oxi-, (1–4 szénatomos alkil)-tio-, (2–4 szénatomos alkenil)-tio-, fenil-tio-, melynél adott esetben a fenilgyűrű 1–3 halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, amino-, (1–4 szénatomos alkil)-amino-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-metil-amino-, hidroxi-karbonil-metil-amino-, anilino-, melynél adott esetben a fenilgyűrű 1–3 halogénatommal szubsztituált, piridin-2-il-amino-, -O[⊖]Kat[⊕] csoport vagy egy halogénatom, és Kat[⊕] alkálifém-, ammónium- vagy (alkil-ammónium)-iont jelent és szilárd hordozóanyagok előnyösen bentonit és agyag folyékony hígító- és oldószerek, előnyösen xilol és felületaktív szerek, előnyösen poli(oxi-etilén)-sztearát és nátrium-dodecil-benzolszulfonát közül legalább egyet tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1978. III. 10.)

2. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy a hatóanyag (I) általános képletében

Y jelentése hidrogén- vagy klóratom,
X jelentése fluoratom,
R jelentése metilcsoport,
n jelentése 0 és
Z¹ jelentése hidroxi-, 1–6 szénatomos alkoxi-, melyben adott esetben az alkilcsoport 1–3 halogénatommal szubsztituált, (1–4 szénatomos alkoxi)-(1–4 szénatomos alkoxi)-, (2–4 szénatomos alkenil)-oxi-, (2–4 szénatomos alkinil)-oxi-, 3–6 szénatomos cikloalkoxi-, melyben adott esetben a cikloalkilcsoport 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-, fenoxi-, amelyben a fenilgyűrű adott esetben 1–3 halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, benzil-oxi-, oxiranil-metil-oxi-csoport, vagy -O[⊖]Kat[⊕] csoport és Kat[⊕] az 1. igénypontban megadott.

(Elsőbbsége: 1978. III. 10.)

3. A 2. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy a hatóanyag (I) általános képletében

Z^1 jelentése hidrox-, 1–4 szénatomos alkoxi-, (2–4 szénatomos alkenil)-oxi-, 3–6 szénatomos cikloalkoxicsoporthoz vagy $-O^{\oplus}Kat^{\oplus}$ csoport és $Kat^{\oplus}$ az 1. igénypontban megadott.
(Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

4. A 2. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy a hatóanyag (I) általános képletében

Z^1 jelentése hidrox-, 1–4 szénatomos alkoxicsoporthoz, vagy $-O^{\oplus}Kat^{\oplus}$ csoport és $Kat^{\oplus}$ az 1. igénypontban megadott.
(Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

5. A 2. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy a hatóanyag (I) általános képletében

Z^1 jelentése hidroxicsoporthoz.
(Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

6. A 2. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy a hatóanyag (I) általános képletében

Z^1 jelentése valamely 1–4 szénatomos alkoxicsoporthoz.
(Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

7. A 2. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy a hatóanyag (I) általános képletében

Z^1 jelentése egy $-O^{\oplus}Kat^{\oplus}$ csoport és $Kat^{\oplus}$ az 1. igénypontban megadott.
(Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

8. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyaga az α -[4-(5-/trifluor-metil-/2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionsav. (Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

9. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyaga az α -[4-(3-klór-5-/trifluor-metil-/2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionsav. (Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

10. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyaga nátrium- α -[4-(5-/trifluor-metil-/2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát. (Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

11. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyaga nátrium- α -[4-(3-klór-5-/trifluor-metil-/2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát. (Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

12. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyaga metil- α -[4-(5-/trifluor-metil-/2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát. (Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

13. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyaga metil- α -[4-(3-klór-5-/trifluor-metil-/2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát. (Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

14. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyaga etil- α -[4-(5-/trifluor-metil-/2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát. (Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

18

15. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyaga etil- α -[4-(3-klór-5-/trifluor-metil-/2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát. (Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

5 16. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy a hatóanyag (I) általános képletében X fluoratom, Y hidrogén- vagy klóratom, R metilcsoport, n értéke 0, és Z^1 jelentése hidrox-, 1–6 szénatomos alkoxi-, (2–4 szénatomos alkenil)-oxi-, 3–6 szénatomos cikloalkoxi-, vagy $-O^{\oplus}Kat^{\oplus}$ csoport, és $Kat^{\oplus}$ az 1. igénypontban megadott. (Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

10 17. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy a hatóanyag (I) általános képletében X fluoratom, Y hidrogén- vagy klóratom, R metilcsoport, n értéke 0, és Z^1 n-but-oxi-csoport. (Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

15 18. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyaga n-butil-2-[4-(5-/trifluor-metil-/2-piridil-oxi)-fenoxi]-propionát. (Elsőbbsége: 1977. VII. 21.)

20 19. Eljárás az 1. igénypont szerinti készítmény hatóanyagaként is alkalmazható (I) általános képletű vegyületek előállítására, amely általános képletben

25

X jelentése fluor- vagy klóratom,

Y jelentése hidrogén- vagy klóratom,

R jelentése hidrogénatom, metil- vagy etilcsoport, n jelentése 0 vagy 2 és

Z^1 jelentése hidrox-, 1–6 szénatomos alkoxicsoporthoz, melyben adott esetben az alkilcsoport 1–3 halogénatommal szubsztituált, (1–4 szénatomos alkoxi)-(1–4 szénatomos alkoxi)-, (2–4 szénatomos alkenil)-oxi-, (2–4 szénatomos alkenil)-oxi-, 3–6 szénatomos cikloalkoxicsoporthoz, melyben adott esetben a cikloalkilcsoport 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-(1–4 szénatomos alkoxi)-, fenoxicsoporthoz, melyben adott esetben a fenilgyűrű 1–3 halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált; benzil-oxi-, oxiranil-metil-oxi-, (1–4 szénatomos alkil)-tio-, (2–4 szénatomos alkenil)-tio-, fenil-tio-csoport, melyben adott esetben a fenilgyűrű 1–3 halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált, amino-, (1–4 szénatomos alkil)-amino-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-metil-amino-, hidroxikarbonil-metil-amino-, anilinocsoport, melyben adott esetben a fenilgyűrű 1–3 halogénatommal szubsztituált, piridin-2-il-amino-csoport vagy halogénatom vagy $-O^{\oplus}Kat^{\oplus}$ csoport, és $Kat^{\oplus}$ alkálifém-, ammónium- vagy (alkil-ammónium)-iont jelent –

azzal jellemezve, hogy

a) valamely (IV) általános képletű (piridil-oxi)-fenoxi-alkánkarbonsav-származék – a képletben X, Y, R és n jelentése a fenti, Z^4 jelentése hidrox-, 1–6 szénatomos alkoxi- vagy aminocsoport – előállítására valamely (II) általános képletű 2-halogén-5-(fluor-metil)-piridint reagáltatunk egy alkálikus anyaggal jelenlétében – a képletben X és Y jelentése a fenti, Hal jelentése halogénatom –

a₁) valamely (III) általános képletű p-hidroxifenoxi-alkánkarbonsav-származékkal – a képletben R, n és Z^4 jelentése a fenti – vagy

65

a₂) valamely (V) képletű hidrokinonnal, és a keletkezett (VI) általános képletű piridil-(p-hidroxi-fenil)-étert reagáltatjuk egy alkálikus anyag jelenlétében valamely (VII) általános képletű halogén-alkánkarbonsav-származékkal – a képletekben X, Y, R, n, Z⁴ és Hal jelentése a fenti –, vagy

a₃) valamely (Va) általános képletű hidrokinon-monoalkil-éterrel, és a keletkezett (VIa) általános képletű piridil-(p-alkoxi-fenil)-étert dezalkilezzük, és a kapott (VI) általános képletű piridil-(p-hidroxi-fenil)-étert reagáltatjuk egy alkálikus anyag jelenlétében valamely (VII) általános képletű halogén-alkánkarbonsav-származékkal – a képletekben X, Y, R, n, Z⁴ és Hal jelentése a fenti, „alkil” jelentése valamely 1–6 szénatomos alkil-csoport – vagy

b) valamely olyan (IV) általános képletű (piridil-oxi)-fenoxi-alkánkarbonsav-származék előállítására, amelynek képletében X és Y jelentése a fenti, R jelentése metilcsoport, n jelentése 2, Z⁴ jelentése hidroxicsoporthoz vagy $-O^{\ominus} \text{ } ^{\oplus}\text{Kat}_1$ csoport, melyben $^{\oplus}\text{Kat}_1$ alkálifémiont jelent, valamely (II) általános képletű 2-halogén-5- (fluor-metil)-piridint reagáltatunk egy alkálikus anyag jelenlétében – a képletben X, Y és Hal jelentése a fenti –

b₁) valamely (V) képletű hidrokinonnal, és a keletkezett (VI) általános képletű piridil-(p-hidroxi-fenil)-étert reagáltatjuk egy alkálikus anyag jelenlétében γ -valerolaktonnal – a (VI) általános képletben X és Y jelentése a fenti –, vagy

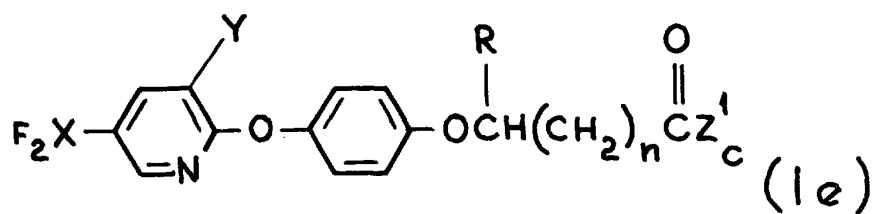
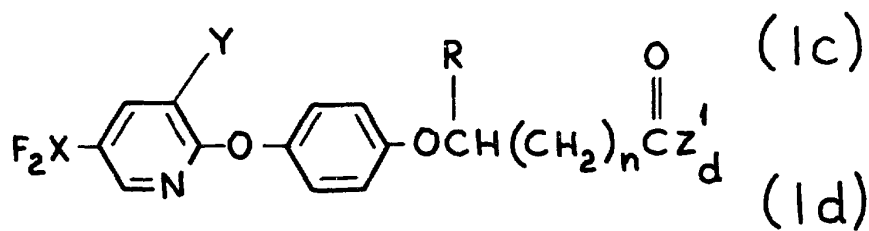
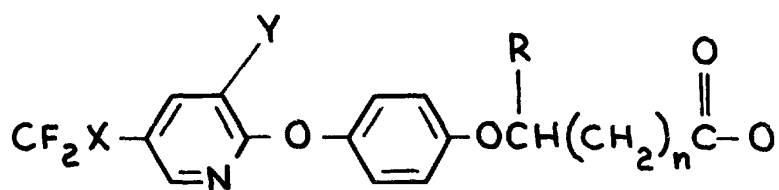
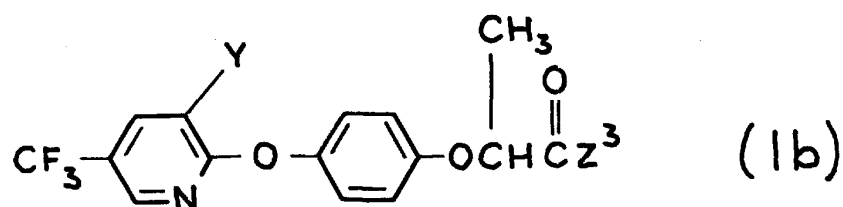
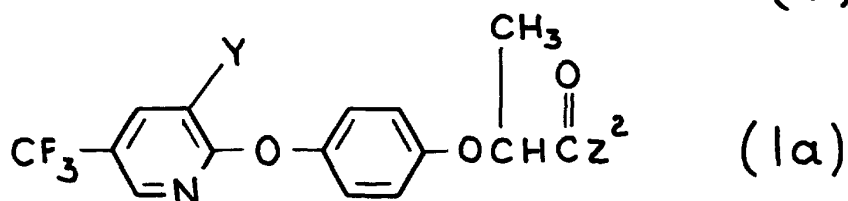
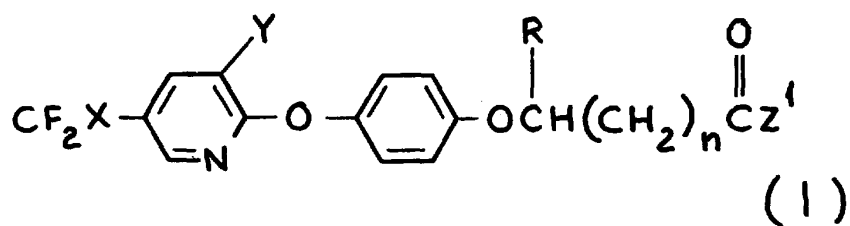
b₂) valamely (Va) általános képletű hidrokinon-monoalkil-éterrel, és a keletkezett (VIa) általános képletű piridil-(p-alkoxi-fenil)-étert dezalkilezzük, és a kapott (VI) általános képletű piridil-(p-hidroxi-fenil)-étert reagáltatjuk egy alkálikus anyag jelenlétében γ -valerolaktonnal – a képletekben X és Y jelentése a fenti, „alkil” jelentése valamely 1–6 szénatomos alkilcsoport –

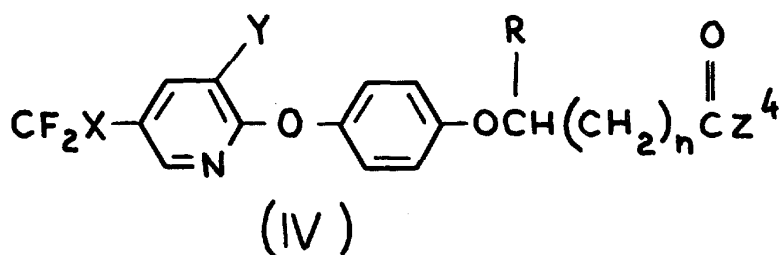
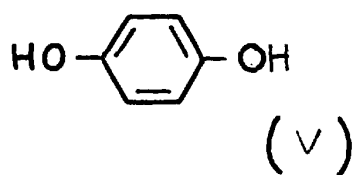
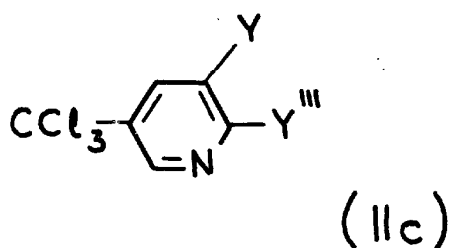
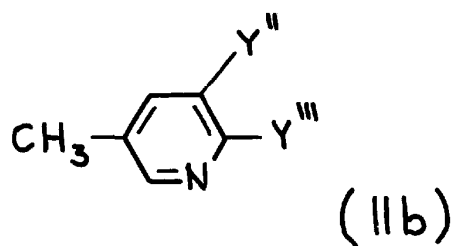
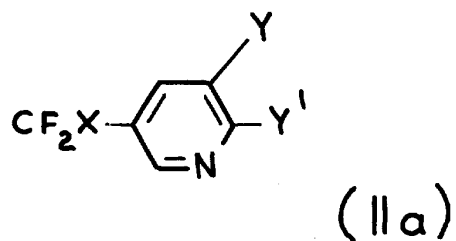
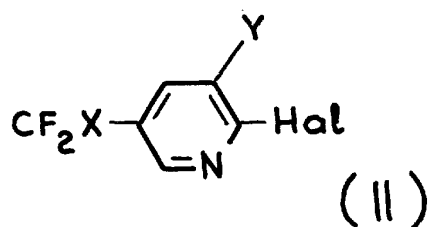
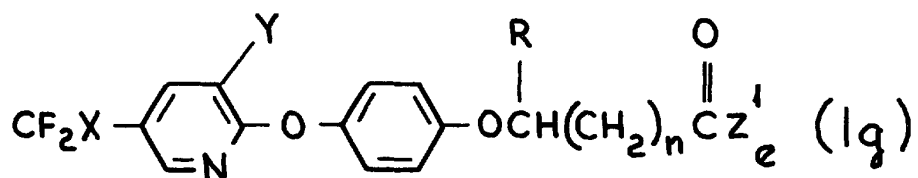
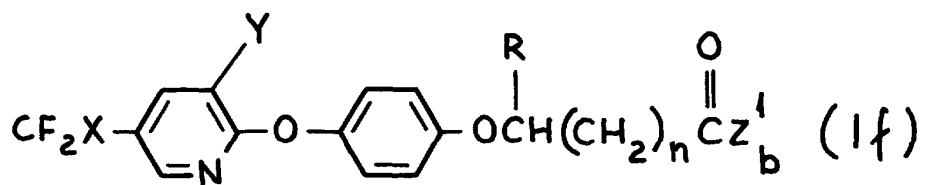
és kívánt esetben a keletkezett (IV) általános képletű (piridil-oxi)-fenoxi-alkánkarbonsav-származékot a Z⁴ csoportján semlegesítjük, halogénezzük, amináljuk, tioészterezzük, észterezzük vagy átészterezzük,

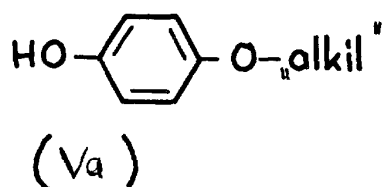
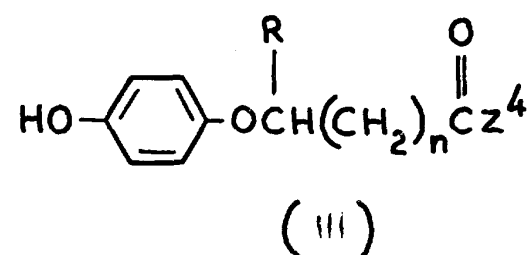
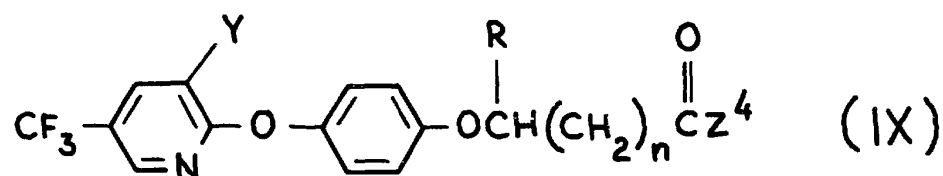
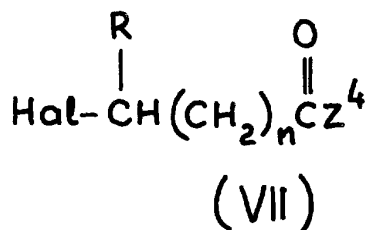
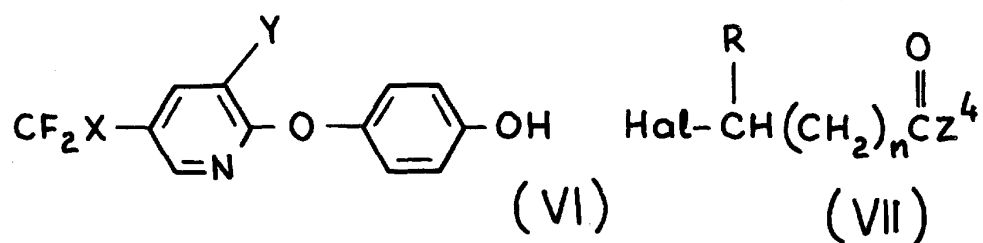
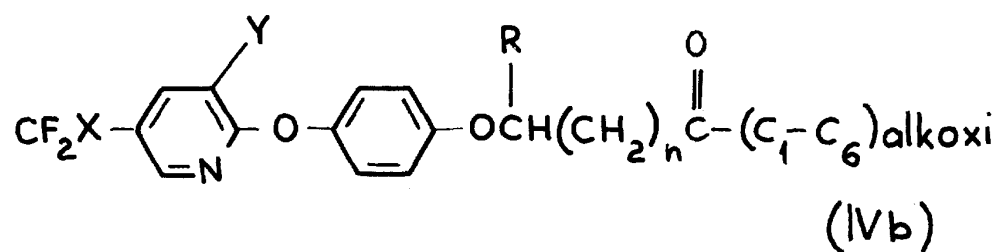
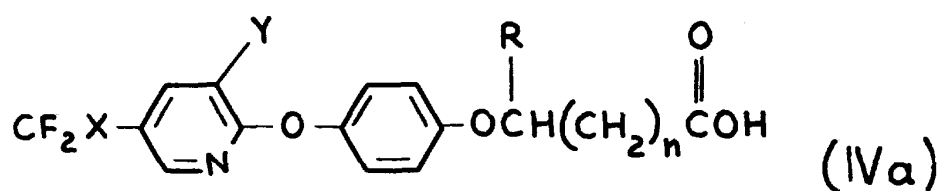
és kívánt esetben egy keletkezett szabad vegyületet valamely bázissal sójává alakítunk. (Elsőbbsége: 1978. III. 10.)

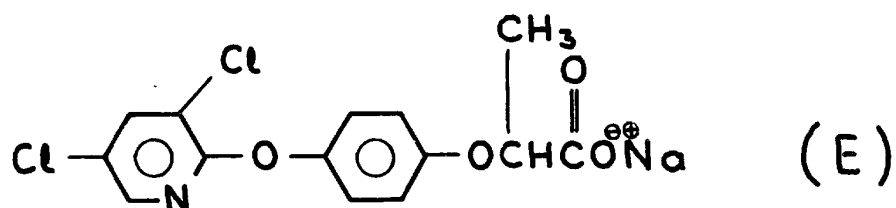
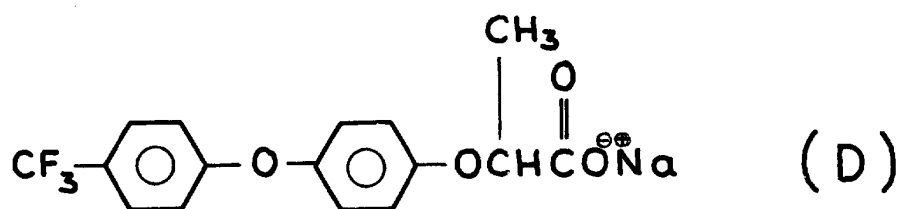
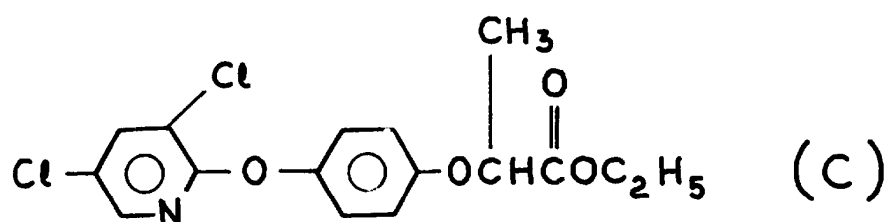
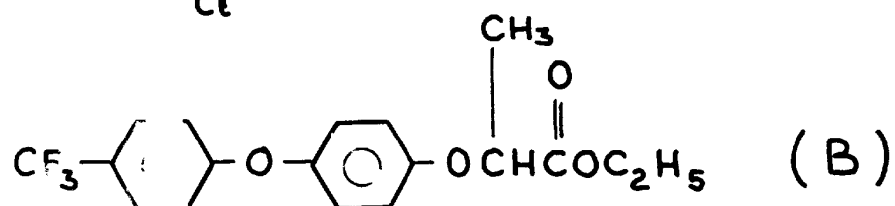
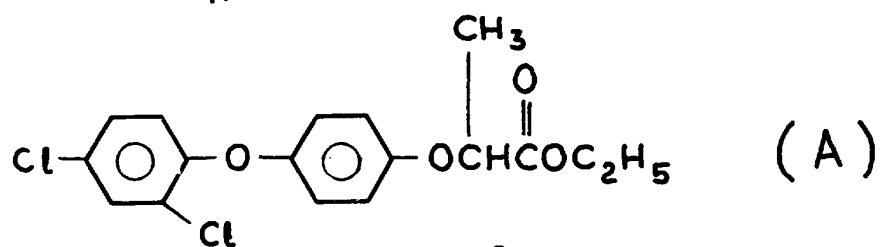
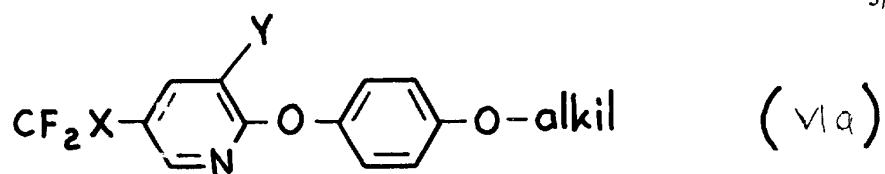
20. A 19. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy alkálikus anyagként egy alkálifém-hidroxidot vagy egy alkálifém-karbonátot használunk. (Elsőbbsége: 1978. III. 10.)

5 rajz









5/5

