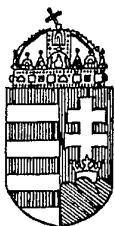


(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG

ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

204 399 B

(21) A bejelentés száma: 597/87
(22) A bejelentés napja: 1987.02.16.
(30) Elsőbbségi adatok:
86/00416 1986.02.19. NL
86/01296 1986.05.22. NL

(51) Int. Cl.⁵

A 01 N 43/10
C 07 D 333/26

(40) A közzététel napja: 1988.07.28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1992.01.28. SZKV 92/01

(72) Feltalálók:

dr. Dolman, Hendrik, Weesp (NL)
dr. Kuipers, Johannes, Weesp (NL)

(73) Szabadalmas:

Duphar International Research B.V.,
Weesp (NL)

(54) **Fungicid és/vagy baktericid hatású tiofén-származékokat tartalmazó
készítmények és eljárás a hatóanyag előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű tiofén-származékok — a képletben

R jelentése alkilcsoport, alkinilcsoport, benzilcsoport vagy fenilcsoport,

R₁ jelentése cianocsoport, formilcsoport, alkil-karbonil-csoport, alkoxi-karbonil-csoport, benzoil-csoport, halogénatommal szubsztituált benzoilcsoport vagy alkil-szulfonil-csoport;

R₂ jelentése hidrogénatom, halogénatom, helyettesítetlen aminocsoport, alkilcsoporttal szubsztituált aminocsoport, alkilcsoporttal és alkil-karbonil-csoporttal diszubsztituált aminocsoport, triazolilcsoport, imidazolilcsoport, alkilcsoport, alkoxicssoport, alkil-karbonil-csoporttal szubsztituált alkoxicssoport,

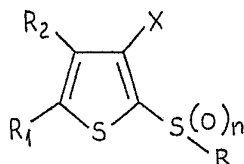
fenilcsoport, halogénatommal szubsztituált fenilcsoport, fenoxicssoport vagy fenil-tio-csoport; vagy

R₁ és R₂ jelentése a finilencsoporttal együtt, amelyhez kapcsolódnak, egy halogénatommal vagy nitrocssoporttal szubsztituált fenilcsoportot képez;

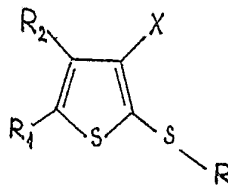
X jelentése cianocsoport vagy formilcsoport és n értéke 1 vagy 2 — előállítására.

A találmány szerinti eljárást az jellemzi, hogy egy (Ia) általános képletű vegyületet — a képletben R, R₁, R₂ és X jelentése a fenti — oxidálunk.

A találmány tárgya továbbá az (I) általános képletű vegyületeket hatóanyagként tartalmazó fungicid és/vagy baktericid készítmény.



(I)



(Ia)

A találmány új tiofén-származékok előállítására, az ezeket tartalmazó fungicid és/vagy baktericid készítményekre, különösen olyanokra vonatkozik, amelyeket a talaj vagy magvak kezelésére alkalmazunk fitofág mikroorganizmusok ellen.

Fungicid hatású nitro-tiazolok, például magvak kezelésére, a 2 627 328 számú német szövetségi köztársasági közléteti iratból ismertek. Egy vegyület, amely ebben a bejelentésben le van írva, a 2-(metil-szulfonil)-4-metil-5-nitro-tiazol. A gyakorlatban azonban ez a vegyület nem kielégítő hatékonyságának mutatkozott, amint az a példákban is látható lesz.

Fungicid hatású nitro-tioféneket, különösen magvak és talaj kezelésére fitofág mikroorganizmusok ellen, a 4 451 660 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismerteti. A vegyületek, amelyeket ez a szabadalmi leírás ismerteti, a 2-(metil-szulfonil)-3-nitro-tiofén és a 2-(etil-szulfonil)-3-nitro-5-acetil-tiofén. Azt találták azonban, hogy ezeknek a vegyületeknek a hatása kívánni valót hagy maga után a gyakorlatban. Ezen felül, a vegyületek nemkívánt toxicitást mutatnak a melegvérű élőlényekkel szemben.

A találmány célja, hogy olyan új tioféntartalmú vegyületeket állítsunk elő, melyeknek jobb fungicid és/vagy baktericid hatása van különösen a növénypatogén maggombakkal és talajgombakkal és/vagy baktériumokkal szemben, és csökkent toxicitásúak a melegvérű élőlények tekintetében. Ezt a célt olyan (I) általános képletű vegyületekkel érjük el, amelyek képletében

R jelentése 1-12 szénatomos alkilcsoport, 2-4 szénatomos alkinilcsoport, benzilcsoport vagy fenilcsoport,

R₁ jelentése cianocsoport, formilcsoport, 2-5 szénatomos alkil-karbonil-csoport, 2-5 szénatomos alkoxi-karbonil-csoport, benzilcsoport, halogénatommal szubsztituált benzilcsoport vagy 1-4 szénatomos alkil-szulfonil-csoport;

R₂ jelentése hidrogénatom, halogénatom, helyettesítetlen aminocsoport, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált aminocsoport, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal és 2-5 szénatomos alkil-karbonil-csoporttal diszubsztituált aminocsoport, triazolilcsoport, imidazolilcsoport, 1-4 szénatomos alkilcsoport, 1-4 szénatomos alkoxicssoport, 2-5 szénatomos alkil-karbonil-csoporttal szubsztituált 1-4 szénatomos alkoxicssoport, fenilcsoport, halogénatommal szubsztituált fenilcsoport, fenoxicssoport vagy fenil-tio-csoport, vagy R₁ és R₂ jelentése a vinilcsoporttal együtt, amelyhez kapcsolódnak, egy halogénatommal vagy nitrocsoporttal szubsztituált fenilcsoportot képez;

X jelentése cianocsoport vagy formilcsoport és n értéke 1 vagy 2.

Az (I) általános képletű vegyületek közül előnyösek a (II) általános képletű vegyületek, amelyekben

R₁' jelentése cianocsoport, formilcsoport, 2-5 szénatomos alkil-karbonil-csoport, vagy benzilcsoport, amely szubsztituálva lehet halogénatommal, és n, R és R₂ jelentése a fenti, vagy melyekben

R₁' és R₂ azzal a vinilcsoporttal együtt, amelyhez kapcsolódnak, egy fenilcsoportot képeznek, amely szubsztituálva lehet halogénatommal, nitrocsoporttal.

Az utóbb említett csoporton belül kitűnően alkalmasnak bizonyultak fungicidként és/vagy baktericidként a (III) általános képletű vegyületek, melyekben

R' jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport,

R₁" jelentése cianocsoport, formilcsoport, acilcsoport, szubsztituálatlan benzilcsoport vagy egy vagy két halogénatommal szubsztituált benzilcsoport, és

R₂' jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1 vagy 2 szénatomos alkil- vagy alkoxicssoport vagy aminocsoport, amely szubsztituálatlan vagy egy metilcsoporttal szubsztituálva van.

A találmány szerinti új kéntartalmú vegyületekre példák a következők:

A vegyület száma

1.	2-(metil-szulfonil)-3-ciano-5-acetil-tiofén,
2.	2-(metil-szulfonil)-3-ciano-4-kloro-5-acetil-tiofén,
3.	2-(metil-szulfonil)-3,5-diciano-4-kloro-tiofén,
4.	2-(metil-szulfonil)-3,5-diciano-tiofén,
5.	2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-kloro-5-acetil-tiofén,
6.	2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-(4-klór-fenil)-5-acetil-tiofén,
7.	2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-4-kloro-tiofén,
8.	2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-tiofén,
9.	2-(etil-szulfonil)-3-ciano-5-acetil-tiofén,
10.	2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-amino-5-acetil-tiofén,
11.	2-(metil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-benzo-tiofén,
12.	2-(metil-szulfonil)-3,5-diciano-4-metoxi-tiofén,
13.	2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-4-metoxi-tiofén,
14.	2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-4-etoxi-tiofén,
16.	2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-tiofén,
17.	2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-(N-metil-amino)-5-acetil-tiofén,
18.	2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-5-acetil-tiofén,
20.	2-(etil-szulfonil)-3-ciano-6-klór-benzo-tiofén,

A vegyület
száma

21. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-5-acetil-tiofén,
22. 2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-4-klór-tiofén,
23. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-metoxi-5-acetil-tiofén,
24. 2-(propargil-szulfonil)-3,5-diciano-4-metoxi-tiofén,
25. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-4-metoxi-5-acetil-tiofén,
26. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-4-(4-klór-fenil)-5-formil-tiofén,
27. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-6-nitro-benzo-tiofén,
28. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-5-formil-tiofén,
29. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-4-amino-5-(etoxi-karbonil)-tiofén,
30. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-5-benzoil-tiofén,
31. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-5-benzoil-tiofén,
32. 2-(fenil-szulfonil)-3,5-diciano-tiofén,
33. 2-(n-propil-szulfonil)-3,5-diciano-4-klór-tiofén,
34. 2-(n-hexil-szulfonil)-3,5-diciano-4-klór-tiofén,
35. 2-(metil-szulfonil)-3,5-diciano-4-(4-klór-fenil)-tiofén,
36. 2-(n-oktil-szulfonil)-3,5-diciano-4-klór-tiofén,
37. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-5-(etoxi-karbonil)-tiofén,
38. 2-(n-hexil-szulfonil)-3,5-diciano-4-amino-tiofén,
39. 2-(n-butil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-5-acetil-tiofén,
40. 2-(n-propil-szulfonil)-3,5-diciano-tiofén,
41. 2-(n-butil-szulfonil)-3,5-diciano-4-metoxi-tiofén,
42. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-5-(4-klór-benzoil)-tiofén,
43. 2-(n-butil-szulfonil)-3,5-diciano-4-klór-tiofén,
44. 2-(n-butil-szulfonil)-3-ciano-5-acetil-tiofén,
45. 2-(fenil-szulfonil)-3,5-diciano-tiofén,
46. 2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-4-amino-tiofén,
47. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-5-(4-klór-benzoil)-tiofén,
48. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-4-amino-5-formil-tiofén,
49. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-amino-5-formil-tiofén,
50. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-5-formil-tiofén,
51. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-5-benzoil-tiofén,
52. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-5-(4-klór-benzoil)-tiofén,
54. 2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-4-(N-acetil-N-metil-amino)-tiofén,
55. 2-(n-propil-szulfonil)-3,5-diciano-4-metoxi-tiofén,
56. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-metil-5-formil-tiofén,
57. 2-(n-propil-szulfonil)-3-ciano-4-amino-5-acetil-tiofén,
58. 2-(n-butil-szulfonil)-3-ciano-4-amino-5-acetil-tiofén,
59. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-4-(acetil-metoxi)-5-acetil-tiofén,
60. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-5-(metil-szulfonil)-tiofén,
61. 2-(n-propil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-5-acetil-tiofén,
62. 2-(n-propil-szulfonil)-3-ciano-4-metil-5-acetil-tiofén,
63. 2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-4-metil-tiofén,
64. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-5-benzoil-tiofén,
65. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-amino-5-benzoil-tiofén,
66. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-amino-5-(4-klór-benzoil)-tiofén,
67. 2-(n-propil-szulfonil)-3-ciano-4-amino-5-benzoil-tiofén,
68. 2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-4-(1,2,4-triazol-1-il)-tiofén,
69. 2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-4-(imidazol-1-il)-tiofén,
70. 2-(metil-szulfonil)-3,5-diformil-tiofén,
71. 2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-4-fenil-tiofén,
72. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-5-(4-klór-benzoil)-tiofén,
73. 2-(n-propil-szulfonil)-3-ciano-5-(4-klór-benzoil)-tiofén,
74. 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-4-metoxi-5-benzoil-tiofén,
75. 2-(n-propil-szulfonil)-3-ciano-4-metoxi-5-benzoil-tiofén,
76. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-metoxi-5-(4-klór-benzoil)-tiofén,
77. 2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-5-(metil-szulfonil)-tiofén,

A vegyület
száma

78.	2-(benzil-szulfonil)-3,5-diciano-4-klór-tiofén,
79.	2-(n-butil-szulfonil)-3,5-diciano-4-bróm-tiofén,
80.	2-(n-butil-szulfonil)-3,5-diciano-tiofén,
81.	2-(n-oktil-szulfonil)-3,5-diciano-tiofén,
82.	2-(fenil-szulfonil)-3,5-diciano-4-klór-tiofén,
83.	2-(etil-szulfonil)-3,5-diformil-4-klór-tiofén,
84.	2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-5-(metil-szulfonil)-tiofén,
85.	2-(metil-szulfonil)-3,5-diciano-4-(fenil-tio)-tiofén,
86.	2-(n-butil-szulfonil)-3-ciano-4-bróm-5-acetil-tiofén,
87.	2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-fenil-5-acetil-tiofén,
88.	2-(n-butil-szulfonil)-3-ciano-4-amino-5-benzoil-tiofén,
89.	2-(n-butil-szulfonil)-3,5-diciano-4-bróm-tiofén,
90.	2-(n-butil-szulfonil)-3-ciano-5-benzoil-tiofén,
91.	2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-metil-5-benzoil-tiofén,
92.	2-(etil-szulfonil)-3-ciano-4-klór-5-benzoil-tiofén, és
94.	2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-4-fenoxi-tiofén.

A találmány szerinti új vegyületek érdekes fungicid hatást mutatnak az olyan patogén gombák széles spektrumával szemben, amelyek a mezőgazdasági és kertészeti terményekben előfordulhatnak.

A találmány szerinti vegyületeket alkalmazhatjuk a levegőben lebegő (air-borne), a talajban lévő (soil-borne) és a magvakon lévő (seed-borne) patogénnel szemben. A levegőben lebegő (air-borne) patogén gombákra példa az *Uromyces phaseoli* és a *Phytophthora infestans*.

Az találmány szerinti új vegyületek különösen hatékonyak a talajban lévő (soil-borne) és a magvakon lévő (seed-borne) patogén mikroorganizmusokkal szemben, vagyis a fitofág talajgombákkal szemben ("soil-borne diseases"), például *Pythium*-spp. (pl. *Pythium ultimum* és *Pythium splendens*) és *Rhizoctonia solani* ellen, és olyan fitofág gombákkal szemben, amelyeket a magvak hordoznak ("seed-borne diseases"), ilyenek például a *Pyrenophora graminea* az árpán, *Tilletia caries* a búzán, *Fusarium* spp. (pl. *Fusarium nivale* és *Fusarium culmorum*) a búzán, *Leptosphaeria nodorum* a búzán és az *Ustilago* spp. (pl. *Ustilago avenae*) a zabon, továbbá fitofág baktériumokkal szemben, ilyen például az *Erwinia carotovora*.

Azokat a fertőzéseket, amelyeket fitofág baktériumok és/vagy gombák pl. fitofág talajgombák vagy a magvakon lévő gombák okoznak, megelőzhetjük úgy, hogy az ültetésre vagy vetésre szánt talaj vagy — ami gazdaságossági okokból általában előnyös — magát a magot kezeljük egy olyan készítménnyel, amely tartalmaz egy, a találmány szerinti új vegyületet.

Gyakorlati alkalmazásokra a találmány szerinti vegyületeket kompozíciókká dolgozzuk fel. Ilyen kompozíciókban a hatóanyagot szilárd vivőanyaggal keverjük össze vagy egy folyékony vivőanyagban oldjuk vagy diszpergáljuk, kívánt esetben segédanyagokkal, pl. emulgeáló, nedvesítő, diszpergáló szerekkel és stabilizátorokkal kombinációban.

A találmány szerinti kompozíciók példái: vizes oldatok és diszperziók, olajos oldatok és olajos diszperziók, szerves oldószerekkel készített oldatok, paszták, porozószerke, diszpergálható porok, elegyedő olajok, granulátumok és pelleték.

A diszpergálható porok, paszták és elegyedő olajok koncentrált formájú kompozíciók, melyeket előzőleg, vagy használat közben hígítunk. A szerves oldószerekkel készített oldatokat főként levegőben való alkalmazásra használjuk, nevezetesen ha nagy felületeket kezelünk aránylag kismennyiségű kompozícióval. A szerves oldószerekben lévő hatóanyag oldataihoz növénymérgezést csökkentő anyagot adhatunk, pl. gyapjúszírt, gyapjú-zsírsavat, vagy gyapjúszírsalkoholt.

Néhány kompozíció formát írunk le a továbbiakban részletesebben, példa útján.

Granulált kompozíciókat úgy készítünk, hogy pl. a hatóanyagot egy oldatba visszük, vagy egy hígítóanyagban diszpergáljuk és a képződött oldatot/szuszpenziót impregnáljuk — kívánság szerint kötőanyag jelenlétében — granulált hordozóanyagra, pl. porított granulákra (homokra vagy őrlött márgára), szerves granulákra (pl. szárított kávéőrleményekre, vágott dohányszárakra, és őrlött kukoricacsutkára).

Granulált kompozíciót úgy is készíthetünk, hogy a hatóanyagot elporított ásványokkal préseljük össze kenőanyagok és kötőanyagok jelenlétében és az összepréselt terméket elaprítjuk a kívánt szemcseméretre és szitáljuk. Granulált kompozíciót készíthetünk különböző módon, a poralakú hatóanyagot összekeverjük elporított töltőanyaggal és az elegyet kívánt részecskeméretre tömörítjük.

Porozószerkeket úgy kaphatunk, hogy a hatóanyagot alaposan összekeverjük egy inert szilárd elporított hordozóanyaggal, pl. talkummal.

Diszpergálható porokat úgy készítünk, hogy 10–80 tömegrész szilárd inert hordozót, pl. kaolint, dolomit, gipszet, meszet, bentonitot, attapulgitot, kolloid szilícium-dioxidot, vagy ezek elegyét és hasonló anya-

gokat összekeverünk 10–80 tömegrész hatóanyaggal, 1–5 tömegrész diszpergáló anyaggal, pl. lignin-szulfonátokkal vagy alkil-naftalin-szulfonátokkal — melyek e célra ismertek — előnyösen 0,5–5 tömegrész nedvesítő anyaggal is, pl. zsíralkohol-szulfátokkal, alkil-aril-szulfonátokkal, zsírsav kondenzációs termékekkel, vagy poli-oxi-etilén-vegyületekkel és végül, kívánt esetben más adalékokkal.

Elegyedő olajok készítésére a hatóanyagot feloldjuk alkalmas oldószerben, mely előnyösen kevésbé elegyedik vízzel, és ehhez az oldathoz egy vagy több emulgeálószer adunk. Alkalmas oldószernek pl. a xilol, toluol, olyan petróleum desztillátumok, melyek aromás anyagokban gazdagok, pl. oldódó nafta, desztillált kátrányolaj és ezen folyadékok elegye. Emulgeálószerként használhatunk pl. poli-oxi-etilén-vegyületeket és/vagy alkil-aril-szulfonátokat. A hatóanyag koncentráció ezekben az elegyedő olajokban nincs szűk határok közé szorítva és változhat pl. 2 és 50 tömeg% között.

Az elegyedő olajokon kívül megemlíthetjük, mint folyadékot és nagykoncentrációjú primer kompozíciót a hatóanyagnak vízzel könnyen elegyedő folyadékkal — pl. egy glikollal vagy glikol-éterrel — készült oldatát, amely oldathoz diszpergálószer és — kívánság szerint — egy felületaktív anyagot adtunk. Ha vízzel hígítunk röviddel a permetezés előtt vagy közben, akkor a hatóanyag egy vizes diszperzióját nyerjük.

A fent említett adalékokon kívül a találmány szerinti hatóanyagok tartalmazhatnak más olyan anyagokat is, melyeket ilyen típusú szerek használatára ismerünk. Például egy síkosító anyagot, pl. kalcium-sztearátot vagy magnézium-sztearátot adhatunk egy granulálható diszpergálható porhoz vagy elegyhez. „Adhezíveket” pl. polivinil-alkoholos cellulózszármazékokat vagy más, kolloid anyagokat, mint a kazein is adagolhatunk azért, hogy javítsuk a peszticidnek a maghoz való adhézióját. Továbbá hozzáadhatunk egy anyagot a hatóanyag fitotoxicitásának redukálása céljából, hordozó anyagot, vagy segédanyagot, pl. gyapjúzsírt vagy gyapjúzsír-alkoholt.

A találmány szerinti készítmények önmagukban ismert peszticid vegyületeket is tartalmazhatnak. Ennek eredményeként a kompozíciók aktivitás spektruma kiszélesedik.

Ilyen kombinációban való használatra a következő ismert rovarirtó, atkairtó és gombaölő vegyületeket kell tekintetbe venni.

Inszekticidek például:

1. szerves klórvegyületek, pl.:
6,7,8,9,10,10-hexaklór-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzo[e]-dioxo-tiepin-3-oxid;
2. karbamátok, pl.:
2-(dimetil-amino)-5,6-dimetil-pirimidin-4-il-dim-
etil-karbamát és 2-izopropoxi-fenil-metil-karbamát;
3. di(m)etil-foszfátok, pl.:
2-klór-2-diethyl-karbamoil-1-metil-vinil-, 2-meto-
xi-karbonil-1-metil-vinil-, 2-klór-1-(2,4-diklór-fe-
nil)-vinil-, és 2-klór-1-(2,4,5-triklór-fenil)-vinil-
di(m)etil-foszfát;

4. 0,0-di(m)etil-foszfortioátok, pl. 0(S)-2-metil-tio-
etil-, S-2-etil-szulfonil-etil-, S-2-(1-metil-karbamoil-
etiltio)-etil-, 0-4-bróm-2,5-diklór-fenil-, 0-3,5,6-trik-
lór-2-piridil-, 0-2-izopropil-6-metil-pirimidin-4-il-,
és 0-4-nitrofenil 0,0-di(m)etil-foszfortioát;

5. 0,0-di(m)etil-foszfordinatioátok, pl. S-metil-karba-
moil-metil-, S-2-etil-tioetil-, S-(3,4-dihidro-4-oxo-
benzo[d]-1,2,3-triazin-3-il-metil-, S-1,2-di-(etoxi-
karbonil)-etil-, S-6-klór-2-oxo-benzoxazolin-3-il-me-
til-, és S-2,3-dihidro-5-metoxi-2-oxo-1,3,4-tiadiazol-
3-il-metil 0,0-di(m)etil-foszfordinatioát;

6. foszfonátok pl. dimetil-2,2,2-triklór-1-hidroxi-
etil-foszfonát;

7. benzoil-karbamid, pl. N-(2,6-difluor-benzoil)-
N'-(4-klór-fenil)-karbamid;

8. természetes és szintetikus piretroidok;

9. amidinek, pl. N'-2-(metil-4-klór-fenil)-N,N-di-
metil-formamidin; és

10. mikrobás inszekticidek, mint a *Bacillus thurin-*
giensis.

Akaricidek, például:

1. szerves ónvegyületek, pl. (tricikloil-hexil)-ón-
hidroxid és di[tri-(2-metil-2-fenil-propil)-ón]-oxid;

2. szerves halogénvegyületek, pl. izopropil-4,4'-dib-
róm-benzilát, 2,2,2-triklór-1,1-di(4-klór-fenil)-eta-
nol és

- 2,4,5,4'-tetraklór-difenil-szulfon; és továbbá: 3-
klór-etoxi-imino-2,6-dimetoxi-benzil-benzoát és 0,0-
dimetil-S-(metil-karbamoil-metil)-foszfortioát.

- 30 *Fungicidek, például:*

1. szerves ónvegyületek, pl. trifenil-ón-hidroxid és
trifenil-ón-acetát;

2. alkilén bisz-ditiokarbamatok, pl. cink-etilén-
bisz-ditiokarbamat és mangán-etilén-bisz-ditiokar-
bamát;

3. 1-acil- vagy 1-karbamoil-N-benzimidazol-(2)-
karbamátok és 1,2-bisz(3-alkoxi-karbonil-2-tiurei-
do)-benzol és tovább 2,4-dinitro-6-(2-oktil-fenil-kro-
tonát), 1-[bisz(dimetil-amino)-foszforil]-3-fenil-5-
amino-1,2,4-triazol, N-triklór-metil-tio-tetrahidro-
ftálimid, N-triklór-metil-tio-tetrahidro-ftálimid, N-
(1,1,2,2-tetraklór-etil-tio)-tetrahidro-ftálimid, N-
diklór-fluor-metil-tio-N-fenil-N,N'-dimetil-szulfam
id, tetraklór-izo-ftálonitril, 2-(4'-tiazolil)-benzimidaz-
ol,

- 45 5-butil-2-etil-amino-6-metil-pirimidin-4-il-di-
metil-szulfamát, 1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-
(1,2,4-triazol-1-il)-2-butanon, 1-[2-(2,4-diklór-fe-
nil)-4-propil-1,3-dioxolán-2-il-metil]-1H-1,2,4-tria-
zol, 2,4'-difluor- α -(1H-1,2,4-triazol-1-il-metil)-
50 benzhidril alkohol, α -(2-klór-fenil)- α -(4-fluor-fenil)-
5-pirimidin-metanol, α -(2-klór-fenil)- α -(4-klór-fe-
nil)-5-pirimidin-metanol, 1-(izopropil-karbamoil)-3-
(3,5-diklór-fenil)-hidantoin, N-(1,1,2,2-tetraklór-
etil-tio)-4-ciklohexén-1,2-dikarboximid, N-triklór-
metil-tio-4-ciklohexén-1,2-dikarboximid, N-triklór-
metil-tio-4-ciklohexán-1,2-dikarboximid, N-tridecil-
2,6-dimetil-morfolin és 5,6-dihidro-2-metil-1,4-oxa-
tiin-3-karboxanilid.

- 60 A találmány szerinti kompozíció adagolása a kívánt
gyakorlati alkalmazásra, természetesen különböző té-

nyezőktől függ, pl. az alkalmazás területe, a kiválasztott hatóanyag, a kompozíció formája, a fertőzés természete és mértéke és az időjárási viszonyok.

Általában kedvező eredményeket érünk el olyan dózissal, mely 250–100 g hatóanyagnak felel meg hektáronként.

Ha fitofág mikroorganizmusokkal szemben alkalmazzuk, jó eredményt érünk el, ha a talajt olyan kompozícióval kezeljük, mely 2–100 kg hatóanyagnak felel meg hektáronként.

Ha magára a magra alkalmazzuk, amely kedvező ökonomikus megfontolásból, olyan adagolás a kedvező, amely 100–1500 mg hatóanyagnak felel meg 1 kg magra számítva.

A találmány szerinti új vegyületeket a következőkben ismertetett módon állíthatjuk elő.

Például az (I) általános képletű új kéntartalmú vegyületeket — melyekben R , R_1 , R_2 , X és n jelentése az előzőekben adott — úgy állíthatjuk elő, hogy valamely (Ia) általános képletű vegyületet egy oxidálószerrel reagáltatunk. Alkalmos oxidálószer a hidrogén-peroxid és a peroxi-karbonsavak, pl. a perhangyasav, perecetsav vagy egy szubsztituált perbenzoesav, pl. p-nitro-perbenzoesav vagy m-klór-perbenzoesav.

A szulfon előállítására oxidálószerként előnyösen hidrogén-peroxidot alkalmazunk. Ha peroxi-karbonsavat használunk, pl. a fent említett perkarbonsavakat, a szulfidot szelektíven szulfoxiddá oxidálhatjuk. Ezen oxidációs reakciókat előnyösen egy poláros szerves oldószerben visszük végbe, pl. hangyasavban, ecetsavban, egy ketonban, pl. acetonban, vagy egy klórozott szénhidrogénben, pl. metilén-kloridban. A reakcióhőmérséklet függ a felhasznált reagensektől és a kiválasztott oldószertől és változhat -20°C és az oldószer forráspontja között, előnyösen -10°C és szobahőmérséklet között.

Miután a végterméket izoláltuk, azt tisztíthatjuk kívánt esetben, átkristályosítással vagy oszlopkromatográfiával.

A fenti oxidációs reakcióhoz használandó tioféneket a következők szerint állíthatjuk elő.

Az olyan (VI) általános képletű tioféneket, melyekben R és R_1 jelentése a fentiekben adott és R_5 és R_5' jelentése azonos vagy különböző és hidrogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot vagy 2–5 szénatomos alkil-karbonil-csoportot jelent, előállíthatjuk úgy, hogy egy (VII) általános képletű vegyületet egy bázissal reagáltatunk, ezután a keletkezett olyan (VI) általános képletű vegyületet — melyben R_5 és R_5' hidrogénatomot jelent — aminocsoportját előnyösen átalakíthatjuk, egy alkalmas acilezőszerrel és/vagy alkilezőszerrel. A gyűrűzáródási reakcióhoz megfelelő bázis egy alkálifém-hidrid vagy alkálifém-hidroxid, pl. NaH , NaOH vagy KOH . Ezt a reakciót előnyösen egy dipoláros aprotikus oldószerben, pl. DMF-ben hajtjuk végre, 0°C és az oldószer forráspontja közötti hőmérsékleten. Alkilezőszerként egy megfelelő halogenidet vagy egy dialkil-szulfátot használhatunk, előnyösen ugyanabban az oldószerben és előnyösen kissé alacsonyabb hőmérsékleten.

Acilezőszerként használhatunk egy megfelelő acil-halogenidet vagy savanhidridet, előnyösen egy alkalmas katalizátor, úgymint egy szerves bázis, előnyösen 4-(N,N-dimetil-amino)-piridin jelenlétében.

5 A (VII) általános képletű kiindulási vegyületet az 1. reakcióvázlat szerint állíthatjuk elő.

A (VII) általános képletű vegyületeket, valamint a többi, szögletes zárójelben lévő intermedier terméket általában nem izoláljuk, hanem közvetlenül átalakítjuk a kívánt (VI) általános képletű tiofénekké egy bázis alkalmazásával. Az 1. reakcióvázlatban Hal jelentése halogénatom, pl. klóratom. Az első reakciólépést előnyösen poláros oldószerben, pl. egy dipoláros aprotikus oldószerben, pl. DMF-ben visszük végbe, csökkentett hőmérsékleten. A második reakciólépésben egy megfelelő alkilezőszert használunk, pl. egy halogenidet, vagy egy dialkil-szulfátot, ugyanolyan reakciókörülmények között. A harmadik reakciólépést előnyösen ugyanabban az oldószerben végezzük 0°C és az oldószer forráspontja közötti hőmérsékleten.

20 Az olyan (VI) általános képletű vegyületeket, melyben R_5 és R_5' jelentése hidrogénatom, alternatív módon a 2. reakcióvázlat szerinti intermedier termékek keresztül állíthatjuk elő.

25 Az így kapott 4-amino-tioféneket átalakíthatjuk olyan tiofénekké, melyek szubsztituátlanok a 4-helyzetben úgy, hogy reagáltatjuk egy alkil-nitrittel, előnyösen poláros szerves oldószerben, pl. egy dipoláros, aprotikus oldószerben, pl. DMF-ben, előnyösen magasabb hőmérsékleten pl. kb. 50°C és 70°C között. Mint alkil-nitrítet, pl. izoamil-nitrítet használhatunk.

30 A fent említett 4-amino-tioféneket átalakíthatjuk a megfelelő 4-halogén-tiofénekké úgy, hogy reagáltatjuk egy alkil-nitrittel, vagy egy alkálifém-nitrittel, pl. nátrium-, vagy kálium-nitrittel, a kívánt halogénionok jelenlétében, pl. egy halogén-hidrogénsav vagy egy fém-halogenid, előnyösen vízmentes réz(II)-halogenid jelenlétében.

40 Egy alkálifém-nitrittel való reakciót előnyösen poláros szerves oldószerben — pl. metilén-kloridban vagy acetonitrilben kívánt esetben vízzel vagy egy telített sóoldattal készült kétfázisú rendszerben — visszük végbe. Egy katalizátort, pl. egy fém-halogenidet, mint pl. réz(II)-kloridot adhatunk adott esetben hozzá, 45 hogy az utóbbi átalakulást elősegítsük. Egy alkil-nitrittel való reakciót egy vízmentes fém-halogenid jelenlétében előnyösen poláros szerves oldószerben, így acetonitrilben hajthatunk végre.

50 Az olyan (VIII) általános képletű tioféneket — melyekben R és R_1 jelentése az előzőekben adott, és R_6 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport — előállíthatjuk úgy, hogy valamely (IX) általános képletű vegyületet egy alkalmas alkilezőszerrel, pl. egy alkil-halogeniddal reagáltatjuk. Ezt a reakciót kedvezően egy poláros szerves oldószerben, pl. acetonitrilben visszük végbe 0°C és az oldószer forráspontja közötti reakcióhőmérsékleten, egy alkalmas bázis, pl. amilyen a K_2CO_3 , és egy megfelelő amin, mint trietil-amin jelenlétében.

60 Azokat a 4-hidroxí-tioféneket, melyeket az utóbb

említett reakció kiindulási vegyületeiként használunk a 3. reakcióvázlat szerint állíthatjuk elő.

A reakciókörülmények nem különböznek az első reakciósémában megadott megfelelő reakciólépésétől, R_7 jelentése rövidszénláncú alkilcsoport pl. metil-, vagy etilcsoport. Az alkilezést az utolsó reakciólépésben egy megfelelő alkilezőszerrel, pl. egy halogeniddel vagy dialkil-szulfáttal végezzük, előnyösen poláros szerves oldószerben, pl. DMF-ben, kissé csökkentett hőmérsékleten. Az alkilezést megelőző lépés egy gyűrűzáródás, amelyet egy bázis, pl. egy alkálifém-hidrid vagy alkálifém-hidroxid, pl. NaH, NaOH vagy KOH hatására végzünk azonos reakciókörülmények között.

A (X) általános képletű tioféneket — amelyekben R és R_1 jelentése a fent megadott és R_8 1–4 szénatomos alkilcsoport, vagy egy szubsztituált vagy szubsztituálatlan fenilcsoport — előállíthatjuk úgy, hogy reagáltatunk egy (XI) általános képletű vegyületet egymás után egy R_1-CH_2-Hal általános képletű vegyülettel, és egy $RHal$ általános képletű vegyülettel, amelyben Hal jelentése egy halogénatom. A reakciókat előnyösen egy poláros szerves oldószerben, pl. DMF-ben hajtjuk végre 0 °C és az oldószer forráspontja közötti hőmérséklettartományban.

A (XI) általános képletű kiindulási vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy CS_2 -t és egy bázist reagáltatunk egy (XII) általános képletű vegyülettel.

Ezt a reakciót előnyösen ugyanazon oldószerben visszük végbe, mint amelyet fent említettünk, kissé csökkentett hőmérsékleten.

A (XIII) általános képletű tioféneket, melyekben R_1 és R_2 jelentése a fentiekben megadott és Ar jelentése egy szubsztituált vagy szubsztituálatlan fenilcsoport, legjobban úgy állíthatjuk elő, hogy egy (XIV) általános képletű tiofént — melyben a jelölések jelentése a fentiekben megadott — egy $Ar SH$ általános képletű tiofenollal reagáltatunk. Ezt a reakciót előnyösen egy poláros szerves oldószerben végezzük, pl. acetonitrilben, 0 °C és az oldószer forráspontja közötti hőmérséklettartományban. Kívánt esetben szerves bázis, pl. egy amin, mint pl. trietil-amin adagolása elősegítheti az átalakulást.

A 3,5-diformil-tiofén intermediereket előállíthatjuk a megfelelő 3,5-diciano-tiofénékből a J. Org. Chem. 29, 3046–3049 (1964) idézetben leírt módszerrel.

Az 5-alkilszulfonil-tiofén intermediereket előállíthatjuk a megfelelő 5-alkoxi-karbonil-tiofénékből a következő reakciólépésekkel: az észtercsoport elszáponosítása a szabad karbonsavhoz viszonyított 5-helyzetben; dekarboxilezés, pl. Cu-porral és egy aminnal, pl. kinolinnal; klór-szulfonálás pl. klór-szulfonsavval foszfor-pentaklorid jelenlétében; és végül az 5-klór-szulfonil-csoport átalakítása egy alkil-szulfonil-csoporttá redukció révén a megfelelő alkálifém-szulfidnáttá egy alkálifém-szulfittal és egy bázissal, ezt követően alkilezéssel pl. egy alkil-halogeniddel.

A 4-fenoxi- vagy 4-feniltio-tiofén intermediereket előállíthatjuk úgy, hogy a megfelelő 4-halo-tio-féneket átalakítjuk egy szubsztituált vagy szubsztituálat-

lan fenollal ill. tiofenollal. Megfelelő módon készíthetünk olyan tioféneket, melyek szubsztituálva vannak egy olyan aminocsoporttal, mely egy heterociklusos gyűrű részét képezi, azaz a megfelelő 4-halo-tioféneket átalakítjuk, a heterociklusos aminovegyülettel.

A (XVII) általános képletű benzo-tiofén intermediereket — melyek R jelentése a fent megadott és R_4 halogénatom vagy nitrocsoport — a 4. reakcióvázlat szerint állíthatjuk elő.

Az első reakciólépést úgy végezzük, hogy a kiindulási anyagot, melyben Hal jelentése halogénatom, CS_2 -vel reagáltatjuk egy megfelelő bázis, például nátrium-hidrid jelenlétében, előnyösen egy poláros szerves oldószerben, pl. DMF-ben, 0 °C és az oldószer forráspontja közötti hőmérséklettartományban. Az ezt követő reakciókat ugyanúgy végezhetjük el, mint a megfelelő, előzőekben leírt reakciókat.

A találmányt részletesebben leírjuk a következő specifikus példákra hivatkozva.

1. példa

2-(metil-szulfonil)-3-ciano-5-acetil-tiofén, (1) vegyület előállítása

5,0 g 83%-os m-klór-perbenzoesavat adunk fokozatosan keverés közben, 0–5 °C hőmérsékleten 45 perc alatt egy olyan oldathoz, mely 5,0 g 2-metil-tio-3-ciano-5-acetil-tiofént tartalmaz 500 ml metilén-kloridban. Miután további 30 percig kevertük 5 °C-on, hozzáadunk kb. 50 ml telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldatot, a reakcióelegyet ezután további 60 percig keverjük. A szerves fázist elválasztjuk, vízzel mossuk és szárítjuk. Az oldószer kidesztillálása után megkapjuk a kívánt terméket 4,6 g-os hozammal; olvadáspont 150 °C.

Megfelelő módon — melyben, adott esetben p-nitro-perbenzoesavat használunk oxidálószerként a kloroformot oldószerként — az 1. táblázatban megadott vegyületeket állítjuk elő.

1. táblázat

Az 1. példa szerint előállított vegyületek

Vegyület száma	Olvadáspont °C (fizikai jellemző)
45 (2)	153
(3)	148
(4)	145
(5)	94
(6)	186–188
50 (7)	130
(8)	80
(9)	109
(10)	166
(11)	192–195
55 (12)	130
(13)	100
(14)	98
(17)	130
(20)	115–118
60 (23)	74

1. táblázat folyt.

Az 1. példa szerint előállított vegyületek

Vegyület száma	Olvadáspont °C (fizikai jellemző)
(24)	94 (bomlik)
(25)	120
(26)	171–173
(27)	156–158
(28)	112–115
(29)	17–169
(30)	127,5–133,5
(31)	91–97
(32)	90–93
(33)	104–105,5
(34)	58
(35)	169–171
(36)	olaj: $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0,20$
(37)	77–79
(38)	119
(39)	70–71
(40)	72–74
(41)	70
(42)	123–127
(43)	78–79
(44)	80–81
(46)	143–146
(47)	103–106
(48)	170–172
(49)	137–139
(50)	82–87
(51)	124–128
(52)	136,5–138
(54)	szirup: $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0,22$
(55)	83
(56)	76–78
(57)	155–157
(58)	143–145
(59)	120
(60)	146–151
(61)	114–116
(62)	46–48
(63)	93–95
(64)	86–88
(65)	164–167
(66)	174–177
(67)	124–127
(68)	127–128
(69)	125–128
(70)	140–142
(71)	124–126
(72)	109–111
(73)	82–86
(74)	79–84
(75)	69–72
(76)	151 (bomlik)

1. táblázat folyt.

Az 1. példa szerint előállított vegyületek

Vegyület száma	Olvadáspont °C (fizikai jellemző)
(77)	172–174
(78)	149–151
(79)	113–115
(80)	olaj: $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0,18$
(81)	olaj: $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0,15$
(82)	132–135
(83)	90–92
(85)	99–101
(86)	84–86
(87)	117–119
(88)	90–92
(90)	olaj: $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=0,14$
(91)	68–73
(92)	110
(94)	94–96

2. példa

2-(etil-szulfonil)-3,5-diciano-tiofén (16) vegyület előállítása

2 ml 35%-os hidrogén-peroxidot adunk 1,62 g 2-etil-tio-3,5-diciano-tiofén 50 ml ecetsavval készített oldatához. Kb. 100 °C-on melegítjük az oldatot kb. 1 órán keresztül, majd még egy ml 35%-os hidrogén-peroxidot adunk hozzá, ezután még egy órán át melegítjük kb. 100 °C-on. Lehűtve az anyag kikristályosodik és leszívathatjuk. Etanollal való mosás után megkapjuk a kívánt vegyületet 1,49 g hozammal; olvadáspont: 121–124 °C.

Hasonló módon állítjuk elő a 2. táblázatban megadott vegyületeket.

2. táblázat

A 2. példa szerinti előállított vegyületek

Vegyület száma	Olvadáspont, °C
(18)	138–140
(21)	115–117
(22)	140–143
(45)	189–191
(84)	216–218
(89)	119–121

3. példa

2-(metil-tio)-3,5-diciano-4-amino-tiofén előállítása

50 g kálium-hidroxidból koncentrált oldatot készítünk kb. 30 ml vízzel, ezt lassan, cseppenként hozzáad-

juk egy olyan oldathoz, mely 26,5 g malonsav-dinitrilt tartalmaz 250 ml olyan dimetil-formamidban, melyhez 45 ml szén-diszulfidot adtunk. Az adagolás közben az elegyet keverjük és hűtéssel 0–10 °C hőmérsékleten tartjuk. 10 perc múlva 60,0 g metil-jodidot adunk hozzá lassan, cseppenként adagolva, keverés és hűtés közben és utána 30 perc múlva 30,5 g klór-acetil-nitrilt. A hűtőfürdőt eltávolítjuk és 4,0 g elporított kálium-hidroxidot adagolunk, a reakcióelegy hőmérsékletét kb. 42 °C-ra emeljük. Még egy órán keresztül keverjük az elegyet 30–35 °C-on, 600 ml vizet és 100 ml dietil-étert adunk hozzá, ezután a képződött csapadékot leszívjuk, egymást követően mossuk vízzel, izopropil-alkohollal és dietil-éterrel, majd szárítjuk. A kívánt terméket 54,5 g hozamban nyerjük és 260 °C-on szublimál.

A következő vegyületeket állítjuk elő hasonló módon:

2-(etil-tio)-3-ciano-4-amino-5-acetil-tiofén, melyet a (1) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint;

2-(metil-tio)-3-ciano-4-amino-5-(etoxi-karbonil)-tiofén, melyet a (29) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint;

2-(n-hexil-tio)-3,5-diciano-4-amino-tiofén, melyet a (38) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint;

2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-amino-tiofén, melyet a (46) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint;

2-(metil-tio)-3-ciano-4-amino-5-formil-tiofén, melyet a (48) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint;

2-(etil-tio)-3-ciano-4-amino-5-formil-tiofén, melyet a (49) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint;

2-(n-propil-tio)-3-ciano-4-amino-5-acetil-tiofén, melyet a (57) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint;

2-(n-butil-tio)-3-ciano-4-amino-5-acetil-tiofén, melyet az (58) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint;

2-(etil-tio)-3-ciano-4-amino-5-benzoil-tiofén, melyet a (65) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint;

2-(etil-tio)-3-ciano-4-amino-5-(4-klór-benzoil)-tiofén, melyet a (66) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint;

2-(n-propil-tio)-3-ciano-4-amino-5-benzoil-tiofén, melyet a (67) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint;

2-(n-butil-tio)-3-ciano-4-amino-5-benzoil-tiofén, melyet a (88) vegyület készítésére használunk az 1. példa szerint; és továbbá

2-(metil-tio)-3-ciano-4-amino-5-acetil-tiofén;

2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-amino-tiofén;

2-(etil-tio)-3-ciano-4-amino-5-formil-tiofén;

2-(n-propil-tio)-3,5-diciano-4-amino-tiofén;

2-(metil-tio)-3-ciano-4-amino-5-formil-tiofén;

2-(metil-tio)-3-ciano-4-amino-5-benzoil-tiofén;

2-(n-oktil-tio)-3,5-diciano-4-amino-tiofén;

2-(etil-tio)-3-ciano-4-amino-5-(etoxi-karbonil)-tiofén;

2-(metil-tio)-3-ciano-4-amino-5-(4-klór-benzoil)-tiofén;

3-(n-butil-tio)-3,5-diciano-4-amino-tiofén;

2-(n-propil-tio)-3-ciano-4-amino-5-(4-klór-benzoil)-tiofén; és

2-(benzil-tio)-3,5-diciano-4-amino-tiofén.

4. példa

a) A 4-helyzetben szubsztituátlan tioféneket és melyeket az (1), (4), (8), (9), (16), (21), (28), (30), (40), (44), (47), (51), (52), (64), (73), (80), (81) és (90) vegyületek készítésére használunk — az 1. és 2. példákban megemlítve — a következőképpen állítjuk elő a megfelelő 4-amino-tiofénékből, a 3. példa szerint:

2-(metil-tio)-3,5-diciano-tiofén előállítás

20,0 g 2-(metil-tio)-3,5-diciano-4-amino-tiofén — melyet a 3. példa szerint kapunk — részletekben adagolunk 20,0 g izoamil-nitritnek 300 ml dimetil-formamiddal készült oldatához 62 °C-on keverés közben. A keverést folytatjuk 65–70 °C hőmérsékleten további 30 percig és a reakcióelegyet ezután kb. 100 ml-re bepároljuk. 400 ml víz hozzáadása után a képződött csapadékot leszívjuk, egymás után mossuk vízzel, izopropanollal és petroléterrel, kb. 300 ml metilén-kloridban felvesszük és szárítjuk. Az oldatot szilikagélen szűrjük és aktív szénnel színtelenítjük. Izopropanol hozzáadása és a metilén-klorid elpárolása után a kristályos terméket leszívjuk, egymás után mossuk izopropanollal és petroléterrel és szárítjuk. A kívánt terméket 14,0 g hozammal kapjuk meg; olvadáspont: 117 °C.

b) A 4-halogén-tioféneket, melyeket a (2), (3), (5), (7), (18), (22), (31), (33), (34), (36), (37), (39), (42), (43), (50), (61), (72), (78), (79), (86) és (92) vegyületek előállítására használunk — mint azt az 1. és 2. példákban említjük — a következőképpen készítjük a megfelelő 4-amino-tiofénékből a 3. példa szerint.

2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-klór-tiofén

100 g réz(II)-kloridot ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) feloldunk 300 ml konc. sósavban. 2 liter acetonitril hozzáadása után egyidejűleg hozzáadunk 60 g nátrium-nitrit konc. vizes oldatát és 121,2 g 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-amino-tiofén — melyet a 3. példa szerint kapunk — részletekben, –5 °C-ra történő hűtés közben. Egy óráig tartó keverés után, külső hűtés nélkül, a képződött csapadékot leszívjuk és acetonnitrillel mossuk. A szűrlet bepárlása után a maradékot metilén-kloridban oldjuk és vízzel mossuk, szárítjuk, szűrjük és bepároljuk. A kívánt 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-klór-tiofén tisztíthatjuk úgy, hogy feloldjuk metilén-kloridban és kvasavon kromatografáljuk. A terméket átkristályosíthatjuk úgy, hogy a metilén-kloridot elpároljuk és diizopropil-étert adunk hozzá. A hozam 52,66 g, olvadáspont 93–96 °C.

Alternatív módon a 4-halogén-tioféneket a következőképpen állíthatjuk elő:

2-(n-butil-tio)-3-ciano-4-klór-5-benzoil-tiofén

15 ml izoamil-nitritet adunk 10,1 g vízmentes CuCl_2 100 ml száraz acetonitrilrel készített elegyéhez, a hőmérsékletet 65–70 °C-on tartjuk. Keverés közben hozzáadunk 15,8 g 2-(n-butil-tio)-3-ciano-4-amino-5-benzoil-tiofént — melyet a 3. példa szerint kapunk — 200 ml száraz acetonitrilben, miközben a reakció-hőmérsékletet kb. 65 °C-on tartjuk. Félóraig keverjük 65–70 °C-on, majd szobahőmérsékletre hűtjük és bepároljuk a reakcióelegyet. A maradékot feloldjuk metilén-kloridban, azután 6 n sósavat adunk hozzá. A metilén-klorid fázist elválasztjuk, 6 n sósavval mosuk, szárítjuk, szűrjük és izopropanolos kezelés után, részben bepároljuk. A kívánt 2-(n-butil-tio)-3-ciano-4-klór-5-benzoil-tiofén kikristályosodik, leszívjuk és szárítjuk; a hozam 11,58 g; olvadáspont 78–80 °C.

c) 2-(etil-tio)-3-ciano-4-(N-metil-amino)-5-acetil-tiofén, melyet az 1. példában említett (17) vegyület készítésére használunk, a következőképpen állítható elő a megfelelő 4-amino-tiofénből, melyet a 3. példa szerint kapunk:

1,2 g 55%-os nátrium-hidridet adunk részletekben, keverés közben egy olyan oldathoz, mely 5,4 g 2-(etil-tio)-3-ciano-4-amino-5-acetil-tiofént tartalmaz 100 ml dimetil-szulfoxidban. Az elegyet 45 percig keverjük, ezután 2,5 ml dimetil-szulfátot adunk lassan hozzá. Miután még egy óráig kevertük, a reakcióelegyet 400 ml vízbe öntjük. A keletkezett csapadékot leszűrjük és egymás után mossuk vízzel, petroléterrel, kevés izopropanollal és ismét petroléterrel. Izopropanolból való átkristályosítás után 2-(etil-tio)-3-ciano-4-(N-metil-amino)-5-acetil-tiofént kapunk, hozam 2,73 g.

d) 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-(N-acetil-N-metil-amino)-tiofént, melyet az 1. példában említett (54) vegyület készítésére használunk, a következőképpen állítunk elő a megfelelő 4-amino-tiofénből a 3. példa szerint:

21 g 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-amino-tiofénből, 3 g 4-(N,N-dimetil-amino)-piridinből és 20 ml, 300 ml acetonitrilben lévő trietil-aminből készített szuszpenzióhoz, melyet 50 °C-on keverünk, cseppenként hozzáadunk 18 g ecetsav-anhidridet.

Az elegyet bepároljuk és a maradékot dietil-éterben — mely 5% ecetsavat tartalmaz — felvesszük, a csapadékot leszívjuk, egymás után mossuk vízzel, izopropanollal, dietil-éterrel, toluollal, majd ismét dietil-éterrel és szárítjuk. A kapott 5-N-acetil-amino-vegyület mennyisége 16 g. Az utóbb említett vegyület 16 g-jából és 12 g kálium-karbonátot tartalmazó, 300 ml acetonitrilből készített elegyhez 20 g metil-jodidot adunk.

A reakcióelegyet keverjük és visszafolyó hűtő alkalmazásával 5 órán keresztül melegítjük, ezalatt 3 részletben kb. 12 g metil-jodidot adunk hozzá. A folyadékot dekantáljuk és a szilárd anyagot egymásután acetonitrilrel és metilén-kloriddal mossuk.

Az egész szűrletet szárazra pároljuk és metilén-kloridban felvesszük, 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-(N-acetil-N-metil-amino)-tiofént kapunk 9 g hozammal; olvadáspont: 68 °C.

5. példa

2-(metil-tio)-3,5-diformil-tiofént, melyet az 1. példában említett (70) vegyület előállítására használunk, a következőképpen készítünk:

7,20 g 2-(metil-tio)-3,5-diciano-tiofén — melyet a 4a. példa szerint nyerünk — 120 ml száraz toluollal készített szuszpenzióához keverés közben, nitrogén védőréteg alatt hozzáadunk 75 ml 20%-os diizobutil-alumínium-hidrid toluolos oldatot. A reakcióelegyet két órán keresztül keverjük, ezután 12 ml metanolt adunk hozzá jég-hűtés közben. A reakcióelegyet addig keverjük, jég + konc. kénsavban, míg tiszta oldatot kapunk. A toluolos fázist elválasztjuk és a szerves fázist kétszer mossuk toluollal. Az egyesített szerves fázist vízzel mossuk, szárítjuk, szűrjük és bepároljuk. A maradékot etanolból átkristályosítjuk, így 3,0 g 2-(metil-tio)-3,5-diformil-tiofént nyerünk; olvadáspont 135–137 °C.

Megfelelő úton állítunk elő 2-(etil-tio)-3,5-diformil-4-klór-tiofént — melyet az 1. példában említett (83) vegyület készítésére használunk — 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-klór-tiofénből, melyet a 4b) példa szerint kapunk.

6. példa

a) 2-(metil-tio)-3,5-diciano-4-hidroxi-tiofén előállítása

25 g kálium-hidroxid kb. 15 ml vízzel készült, erősen koncentrált, hideg oldatát lassan hozzácsepegtetjük egy olyan oldathoz, mely kb. 300 ml dimetil-formamidban 20,0 g ciano-ecetsav-metil-észtert és 18,0 g szén-diszulfidot tartalmaz, keverés közben, és kb. 0 °C alá hűtve. További 20 perces keverés után 15,5 g klóracetonitrilt 10 ml acetonitrilben oldva adunk cseppenként a reakcióelegyhez –5 °C–0 °C hőmérséklet között. További 30 perces keverés után 13 g kálium-hidroxid erősen koncentrált vizes oldatát adjuk hozzá és 30 percig keverjük 40 °C-on. Ezután cseppenként 29 g metil-jodidot és 30 perc múlva 25 ml konc. sósavat adunk az elegyhez. Ezután a reakcióelegyet csökkentett nyomáson kb. 300 ml-re koncentrálnak, majd kb. 600 ml vizet adunk hozzá. A keletkezett csapadékot leszívjuk, egymásután mossuk vízzel, kevés izopropanollal és diizopropil-éterrel és szárítjuk. A kívánt terméket 19,0 g hozammal nyerjük ki; az anyag 200 °C fölött bomlik.

A következő vegyületeket állítjuk elő megfelelő módon:

2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-hidroxi-tiofén,
2-(etil-tio)-3-ciano-4-hidroxi-5-acetil-tiofén,
2-(propargil-tio)-3,5-diciano-4-hidroxi-tiofén,
2-(metil-tio)-3-ciano-4-hidroxi-5-acetil-tiofén,
2-(n-butil-tio)-3,5-diciano-4-hidroxi-tiofén,
2-(n-propil-tio)-3,5-diciano-4-hidroxi-tiofén,
2-(metil-tio)-3-ciano-4-hidroxi-5-benzoil-tiofén,
2-(n-propil-tio)-3-ciano-4-hidroxi-5-benzoil-tiofén, és
2-(etil-tio)-3-ciano-4-hidroxi-5-(4-klór-benzoil)-tiofén.

b) a 4a) példa szerint kapott vegyületekből az 1. péld-

dában említett (12), (13), (14), (23), (24), (25), (41), (55), (59), (74), (75) és (76) vegyületek előállítására használt 4-alkoxi-tioféneket a következőképpen készítjük:

2-(metil-tio)-3,5-diciano-4-metoxi-tiofén előállítása

6 g 2-(metil-tio)-3,5-diciano-4-hidroxi-tiofént 10 ml metil-jodidot, 10 g kálium-karbonátot és 3 ml trietil-amint 300 ml acetonitrilben visszafolyató hűtő alkalmazásával melegítünk keverés közben. 2 óra múlva a reakcióelegyet melegen szűrjük és szárazra pároljuk. A maradékot 200 ml metilén-kloridban felveszszük és egymásután mossuk vizes kálium-karbonát-oldattal és vízzel. A metilén-klorid-oldatot ezután szárítjuk és szárazra pároljuk. A maradékot 200 ml metilén-kloridban felveszszük és egymásután mossuk vizes kálium-karbonát-oldattal és vízzel. A metilén-klorid-oldatot ezután szárítjuk és szárazra pároljuk. Miután a maradékot izopropanolból átkristályosítottuk, megkapjuk a kívánt terméket 4,0 g hozammal; olvadáspont 132 °C.

7. példa

2-(etil-tio)-3-ciano-4-metil-5-acetil-tiofén előállítása

10,5 g ciano-aceton nátrium sóját szuszpendálunk 200 ml dimetil-formamidban, keverés közben 9,0 ml szén-diszulfidot adunk hozzá fokozatosan, jégben hűtjük és nitrogén alatt tartjuk, majd 4,5 g nátrium-hidrid diszperziót adunk a szuszpenzióhoz. Egy órán keresztül keverjük hűtés közben, ezután 8,4 ml klór-acetont adunk hozzá cseppenként, azonos reakciókörülmények között. Ezután még egy óráig keverjük, majd 0,4 g porított nátrium-hidroxidot adunk hozzá és végül, miután ismét félóráig kevertük, 8,0 ml etil-jodidot, azonos körülmények között. Ezután a reakcióelegyet ismét egy óráig keverjük és egy éjjelen át állni hagyjuk, majd 1 liter jeges vízbe öntjük és dietil-éterrel extraháljuk, aktív szénnel kezeljük, szűrjük és bepároljuk. Izopropanolból átkristályosítva, a maradék a kívánt terméket adja 9,4 g hozammal; olvadáspont 51–52 °C.

Megfelelő úton más, 4-helyzetben alkilcsoporttal szubsztituált tioféneket állítunk elő, melyek az 1. példa szerinti (56), (62), (63) és (91) vegyületek előállításához kiindulási anyagok.

2-(metil-tio)-3-ciano-4-(4-klór-fenil)-5-acetil-tiofént — mely kiindulási anyag az I. táblázat szerinti (6) vegyület készítésére — megfelelő úton készítünk, itt azonban az első reakciólépésben dimetil-szulfoxidot használunk oldószerként dimetil-formamid helyett.

Megfelelő úton más, 4-helyzetben arilcsoporttal szubsztituált tioféneket készítünk, melyek az 1. példa szerinti (26), (35), (71) és (87) vegyületek készítésének kiindulási anyagai.

8. példa

2-(etil-tio)-3-ciano-6-(klór-benzo)-tiofén előállítása, kiindulási anyag az 1. példa szerinti (20) vegyület készítésére

3,62 ml szén-diszulfidot adunk keverés közben, hideg vízben hűtve és nitrogén alatt tartva egy olyan oldathoz, mely 7,44 g 2,4-(diklór-fenil)-acetonitrilt tartalmaz 80 ml száraz dimetil-formamidban, ezt követően fokozatosan adagolunk 3,6 g nátrium-hidrid diszperziót. Egy órai keverés után 3,20 ml etil-jodidot adunk hozzá cseppenként azonos reakciókörülmények között. A reakcióelegyet még egy órán át keverjük szobahőmérsékleten és ezután 24 órán keresztül 100 °C-on. Lehűtés és jeges vízbe való öntés után a képződött csapadékot leszívjuk, egymás után mossuk vízzel és petroléterrel és etanolból átkristályosítjuk. A kívánt terméket 3,89 g hozammal kapjuk meg; olvadáspont 91–93 °C.

A következő vegyületeket állítjuk elő megfelelő módon:

2-(metil-tio)-3-ciano-4-(klór-benzo)-tiofén, kiindulási anyag az 1. példa szerinti (11) vegyület készítésére, és 2-(etil-tio)-3-ciano-5-(nitro-benzo)-tiofén, kiindulási anyag az 1. példa szerinti (27) vegyület készítésére.

9. példa

2-(fenil-tio)-3,5-diciano-tiofén előállítása, kiindulási anyag az 1. példa szerinti (32) vegyület és a 2. példa szerinti (45) vegyület készítésére

4,4 ml tiofenolt és 5,0 ml trietil-amint adunk keverés közben egy 8,9 g 2-(etil-szulfenil)-3,5-diciano-tiofént — melyet az 1. példa szerint kapunk — tartalmazó 100 ml acetonitril oldathoz. Miután egy éjjelen át állni hagyjuk, a reakcióelegyet visszafolyató hűtő alkalmazásával 8 órán keresztül melegítjük. Az oldószer elpárologatása után a maradékot metilén-kloridban felveszszük és egy 1 l száraz szilikagél oszlopon kromatografáljuk. A kívánt terméket 9,07 g hozammal kapjuk meg; olvadáspont 68–71 °C. Adott esetben bármely 2-alkil-szulfenil-vegyületet használhatunk kiindulási anyagnaként.

A következő vegyületet készítjük a megfelelő módon: 2-(fenil-tio)-3,5-diciano-4-klór-tiofén, kiindulási anyag az 1. példa szerinti (82) vegyület készítésére.

10. példa

2-(metil-tio)-3-ciano-5-(metil-szulfenil)-tiofén előállítása, kiindulási anyag az 1. példa szerinti (60) vegyület készítésére

4,36 g 2-(metil-tio)-3-ciano-5-(etoxi-karbonil)-tiofént — melyet a 4a. példa szerint kapunk — 40 ml dioxánban oldunk, az oldathoz keverés közben hozzáadunk 40 ml 2 n nátrium-hidroxidot. Két órán át tartó keverés után a reakcióelegyet 45 ml 2 n sósavval megseványítjuk. A kicsapódott 5 karboxi-tiofén-vegyületet leszívjuk, vízzel mossuk és acetonitrilből átkristályosítjuk; a hozam 3,01 g; olvadáspont 230–234 °C. Ezen 5-karboxi-tiofén-vegyület 1,99 g-ját 4 ml kinolinnal és 0,4 g réz-porral hevítjük 200 °C-on kb. 15 percen keresztül. Lehűlés után, dietil-étert, vizet és 20 ml 2 n sósavat adunk hozzá. Az éter fázist elválasztjuk, vízzel mossuk, szárítjuk, aktív szénnel színtelenítjük, szűrjük és bepároljuk. 2-(metil-tio)-3-ciano-tio-

fént kapunk 0,92 g hozammal, olaj alakjában; $RF(CH_2Cl_2) = 0,45$. A reakciót megismételjük nagyobb mennyiségekkel. A végterméket — 6,98 g mennyiségben — cseppenként hozzáadjuk 7,1 ml $ClSO_3H$ és 8,9 g PCl_5 elegyéhez keverés közben és 20 °C alá hűtve. Félóráig keverjük szobahőmérsékleten, majd az elegyet jégre öntjük. A képződött csapadékot leszívjuk, vízzel mossuk és metilén-kloridban oldjuk. Szárítás, aktív szénnel való színtelenítés, szűrés, diizopropil-éter hozzáadása és a metilén-klorid elpárologtatása után a kívánt 2-(etil-tio)-3-ciano-5-(klór-szulfonil)-tiofén kicsapódik 7,60 g-os hozammal; olvadáspont 112–115 °C. A fenti klór-szulfonilvegyületet átalakítjuk a megfelelő metil-szulfonilvegyületté a megfelelő nátrium-szulfínáttal úgy, hogy 7,50 g-ot hozzáadjunk olyan 60 ml vizes oldathoz, mely 7,6 g Na_2SO_3 -at és 10,1 g $NaHCO_3$ -at tartalmaz.

A reakcióelegyet keverés közben lassan 70 °C-ig felmelegítjük és 70 °C-on félóráig keverjük. A kapott oldathoz 3,75 ml metil-jodidot adunk; 5 órán keresztül melegítjük visszafolyó hűtő alkalmazásával. Miután az illékony komponenseket vákuumban elpárooltuk, a képződött csapadékot leszívjuk, vízzel mossuk és metanolból átkristályosítjuk. 2-(etil-tio)-3-ciano-5-(metil-szulfonil)-tiofént nyerünk 2,88 g hozammal; olvadáspont 126–128 °C.

Megfelelően állítjuk elő a 2-(etil-tio)-3-ciano-4-klór-5-(metil-szulfonil)-tiofént, amely kiindulási anyag az 1. példa szerinti (77) vegyület és a 2. példa szerinti (84) vegyület készítésére.

11. példa

2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-fenoxi-tiofén előállítása, mely kiindulási anyag az 1. példa szerinti (94) vegyület készítésére

2,82 g fenolt feloldunk 30 ml, 0,69 g nátriumot tartalmazó metanolban. 50 ml dimetil-formamid hozzáadása után a metanolt elpárooljuk. A visszamaradó oldatot keverés közben hozzáadjuk egy olyan oldathoz, amely 40 ml dimetil-formamidban 6,86 g 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-klór-tiofént — melyet a 4b. példa szerint előállítva nyerünk — tartalmaz. Egy óráig tartó keverés után a reakcióelegyet 0,5 l jeges vízbe öntjük. A keletkezett csapadékot leszívjuk, vízzel mossuk és metilén-kloridban feloldjuk. Az oldatot bikarbonát-oldattal mossuk, szárítjuk, szűrjük, diizopropil-éterrel kezeljük és parciálisan bepároljuk. A kristályos 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-fenoxi-tiofént leszívjuk; hozam 5,78 g; olvadáspont 111–112 °C.

Megfelelő úton készítjük a 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-(fenil-tio)-tiofént, mely kiindulási anyag az 1. példa szerinti (85) vegyület előállítására.

12. példa

2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-(1,2,4-triazol-1-il)-tiofén előállítása, mely kiindulási anyag az 1. példa szerinti (68) vegyület készítésére

0,69 g nátriumot feloldunk 30 ml metanolban. 30 ml dimetil-formamid hozzáadása után a metanolt elpárooljuk és hozzáadjuk 2,07 g 1,2,4-triazolt 30 ml dime-

til-formamidban oldva. Keverés és nitrogénnel való öblítés közben az elegyet 1,5 órán keresztül melegítjük visszafolyatós hűtő alkalmazásával. Ezután lehűtjük jég/acetonban, majd hozzáadjuk 40 ml dimetil-formamidban oldott 6,86 g 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-klór-tiofént — melyet a 4b. példa szerint nyerünk — és a reakcióelegyet egy éjjelen át keverjük. Utána 0,5 l jeges vízbe öntjük az elegyet, a képződött csapadékot leszívjuk, vízzel mossuk és metilén-kloridban feloldjuk. A szerves fázist szárítjuk, aktív szénnel színtelenítjük, szűrjük, parciálisan bepároljuk és diizopropil-éterrel kezeljük. A kívánt 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-(1,2,4-triazol-1-il)-tiofén csapadékot leszívjuk, diizopropil-éterrel mossuk és szárítjuk; hozam 4,30 g, olvadáspont 148–151 °C.

Megfelelő úton állítjuk elő a 2-(etil-tio)-3,5-diciano-4-(imidazol-1-il)-tiofént, amely kiindulási anyag az 1. példa szerinti (69) vegyület készítésére.

13. példa

(a) Egy hatóanyag, és pedig 2-(metil-szulfonil)-3-ciano-5-acetil-tiofén (1) oldatának készítése egy vízzeloldható folyadékban ("folyadék")

10 g fenti hatóanyagot feloldunk 10 ml izoforonból és kb. 70 ml dimetil-formamidból készített elegyben, ezután hozzáadjuk 10 g polioxi-etilén-glikol-ricinil-étert emulgeálószerként.

A többi hatóanyagokat megfelelő módon készítjük 10 vagy 20%-os „folyadék”ká.

30 Megfelelő módon folyadékokat nyerünk N-metil-pirrolidonban, dimetil-formamidban és N-metil-pirrolidon és izoforon elegyben, mint oldószerekben.

(b) A hatóanyag oldatának készítése egy szerves oldószerekben

35 200 mg vizsgálandó hatóanyagot feloldunk 1.000 ml acetonban 1,6 g nonil-fenol-polioxi-etilén jelenlétében. Vízbe öntjük és utána ezt az oldatot használhatjuk permetező folyadékként.

(c) A hatóanyag emulgeálható koncentrátumának készítése

40 10 g vizsgálandó hatóanyagot feloldunk 15 ml izoforon és 70 ml xilol elegyében, egy 5 g polioxi-etilén-szorbítán-észterből és egy alkil-benzol-szulfonátból készített elegyet adunk az oldathoz emulgeálószerként.

45 (d) A hatóanyag diszpergálható porának (W.P.) készítése

50 25 g vizsgálandó hatóanyagot elkeverünk 68 g kaolinnal 2 g nátrium-butyl-naftalin-szulfonát és 5 g lignin-szulfonát jelenlétében.

(e) A hatóanyag szuszpenzió koncentrátumának (folyékony) készítése

55 10 g hatóanyag, 2 g lignin-szulfonát és 0,8 g nátrium-alkil-szulfát elegyét vízzel 100 ml össztérfogatra töltjük fel.

(f) A hatóanyag granulátumának készítése

7,5 g hatóanyagot, 5 g szulfít-lúgot és 87,5 g örölt dolomitot elkeverünk ezután a keletkezett keveréket granuláljuk ún. tömörítéses eljárással.

14. példa

Kísérlet tekintettel palánták védelmére.

Egy növény patogén mag gombával, néz szerint *Fusarium culmorum*-mal szemben, mag kezelés segítségével

Búza magot, melyet megfertőztünk *Fusarium culmorum*-mal a vizsgálandó anyaggal kezelünk, melyet egy kompozíció alakjában 3 g per kg mag mennyiségben adagolunk. A kompozíciót úgy készítjük, hogy a vizsgálandó anyagot elporítjuk és ezután alaposan összekeverjük kaolinnal, 10 tömeg% koncentrációban. Az így kezelt magot egy termőtalajt tartalmazó tábla vetjük el, melyet egy wisconsin-tartályba helyezünk. Ez utóbbi fenékhőmérséklete 8–12 °C. Három hét múlva meghatározzuk a kikelt és egészséges növények számát.

A nem kezelt magból kikelt egészséges növények szolgálnak kontrollként. Összehasonlítás céljából, az ismert anyagok, a 2-(metil-szulfonil)-4-metil-5-nitro-tiazol (a), 2-(metil-szulfonil)-3-nitro-tiofén, (b) és 2-(etil-szulfonil)-3-nitro-5-acetil-tiofén (c), melyeket az előzőekben említettünk, szintén vizsgálat tárgyai. Az eredményeket az A. táblázat mutatja. A példákban a vegyületek számai a specifikációra utalnak.

A. Táblázat

Vegyület száma	A kikelt, egészséges növények százaléka
(1)	91
(2)	87
(3)	91
(4)	90
(5)	85
(7)	98
(9)	85
(10)	98
(12)	93
(13)	90
(14)	87
(27)	96
(a), ismert	68
(b), ismert	75
(c), ismert	74
Nem kezelt	67

15. példa

Kísérlet tekintettel palánták védelmére egy növény-patogén talaj gombával, név szerint *Pythium spp.*-vel szemben magkezelés segítségével.

A vizsgálandó vegyületeket kompozíciókká alakítjuk úgy, hogy elporítjuk és alaposan összekeverjük kaolinnal a kívánt koncentrációban (lásd a B. táblázatot).

Cukorrépa magot kezelünk ezekkel a kompozíciókkal, 6 g kompozíció/kg mag mennyiségben, utána tá-

cákban termőföldbe vetjük, melyete alaposan megfertőztünk *Pythium spp.*-vel. 3 hét múlva, üvegházban 18–22 °C-on és 70–110% rel. nedvesség mellett meghatározzuk a ki nem kelt és beteg (elpusztult) palánták százalékát.

Az eredményeket a B. táblázat mutatja be. Összehasonlításként az ismert anyagot, a 2-(metil-szulfonil)-4-metil-5-nitro-tiazolt (a) is vizsgáltuk.

B. táblázat

Vegyület száma	Hatóanyag mg/kg mag adagolásban	Kipusztulás százaléka
(1)	600	8
	1200	7
(2)	600	7
	1200	6
(3)	600	6
	1200	5
(4)	600	10
	1200	9
(5)	600	21
	1200	17
(7)	600	17
	1200	17
(8)	600	16
	1200	12
(9)	600	15
	1200	11
(10)	600	10
	1200	9
(12)	600	0
	1200	0
(13)	600	3
	1200	1
(14)	600	23
	1200	20
(27)	600	4
	1200	2
(a), ismert	60057	
120045		
Nem kezelt	72	

16. példa

Toxicitás melegvérű élőlényekre vonatkoztatva
Halálos dózis

Az LD₅₀-et úgy határozzuk meg, hogy a vizsgálandó anyagot orálisan adagoljuk hím egereknek és meghatározzuk az akut mortalitást. A C. táblázatban az LD₅₀ értéket regisztráljuk mg/testsúly kg-ban.

Összehasonlításként a (b) ismert vegyületet is (l. a 14. példát) vizsgáltuk.

C. táblázat

Vegyület száma	LD ₅₀ (mg/kg)
(7)	400
(8)	119
(10)	141
(13)	130
(33)	246
(43)	246
(b), ismert 31,6	

17. példa

Toxicitás melegvérű élőlényekre vonatkoztatva

A mutagenitást az ún. Ames tesztel határozzuk meg. Az Ames tesztet konvencionális standard körülmények között végezzük *Salmonella typhimurium* TA100 törzsön, mind anyagsere aktiváció nélkül (-S9), mind anyagsere aktivációval (+S9). Az eredményeket a D. táblázaton mutatjuk be. Összehasonlításként a (c) ismert vegyületet (lásd a 14. példát) is vizsgáltuk.

D. táblázat

Vegyület száma	Ames teszt -S9	+S9
(5)	-	-
(7)	-	-
(8)	-	-
(9)	-	-
(10)	-	-
(12)	-	-
(13)	-	-
(23)	-	-
(33)	-	-
(40)	-	-
(44)	-	-
(c), ismert		

18. példa

In vitro teszt *Pyrenophora graminea* elleni aktivitásra

A vizsgálandó vegyületet egy olyan táptalajba tesszük, melyben 1 tömeg% glükóz, 0,2 tömeg% élesztő kivonat (marmit), 0,5 tömeg% pepton (pepton), 2,5 tömeg% agar-agar és 95,8 tömeg% víz van, mindez egy petricsészében, és a vizsgálandó anyag koncentrációja 3 és 10 ppm. A petricsészéket beoltjuk a növény-patogén *Pyrenophora graminea* gombával és utána 20 °C-on tartjuk. 48 óra múlva meghatározzuk vizuálisan a vegyületek növekedésgátló aktivitását. Összehasonlításként a (b) ismert vegyületet (lásd a 14. példát) is vizsgáljuk. Az eredmények az E. táblázatban láthatók.

E. táblázat

Vegyület száma	Koncentráció ppm-ben	A gomba %-os növekedés gátlása
(2)	3	64
	10	79
(3)	3	57
	10	80
(4)	3	66
	10	84
(5)	3	54
	10	89
(6)	3	54
	10	77
(7)	3	59
	10	83
(8)	3	49
	10	72
(31)	10	77
(33)	10	83
(35)	10	76
(39)	10	81
(43)	10	72
(47)	10	74
(51)	10	71
(52)	10	71
(53)	10	83
(66)	10	84
(72)	10	70
(78)	10	86
(79)	10	80
(82)	10	80
(85)	10	73
(86)	10	76
(94)	10	70
(b), ismert		3
	10	37
Kontroll		-
		0

19. példa

A találmány szerinti vegyületeket *Fusarium culmorum*-on vizsgáltuk ugyanúgy, mint a 18. példában leírtuk. A következő vegyületek 30 ppm koncentrációban a gomba legalább 75%-os növekedés gátlását okozzák:

(2), (3), (5), (7), (11), (12), (13), (14), (22), (23), (27), (29), (31), (32), (33), (34), (35), (36), (37), (38), (39), (41), (42), (43), (44), (45), (47), (51), (52), (55), (57), (58), (61), (62), (64), (65), (57), (71), (72), (73), (74), (75), (78), (79), (80), (81), (82), (85), (86), (87), (88), (89), (91) és (92).

20. példa

A találmány szerinti vegyületeket *Leptosphaeria nodorum*-on vizsgáltuk azonos módon, mint a 18. példában leírtuk. A következő vegyületek 30 ppm kon-

centrációban a gomba legalább 85%-os növekedés gátlását okozzák: (2), (3), (4), (5), (7), (9), (10), (12), (13), (14), (17), (20), (23), (27), (31), (32), (33), (34), (35), (36), (37), (40), (41), (42), (43), (44), (45), (47), (51), (58), (63), (64), (65), (57), (71), (72), (73), (74), (75), (76), (85), (86), (87), (88), (89), (92) és (94).

21. példa

A találmány szerinti vegyületeket *Pythium splendens*-en vizsgáltuk azonos módon, mint a 18. példában leírtuk. A következő vegyületeket 10 ppm koncentrációban legalább 95%-ban gátolják a gomba növekedését: (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (16), (17), (18), (21), (22), (25), (26), (27), (28), (30), (31), (32), (33), (34), (35), (36), (39), (40), (41), (42), (43), (45), (46), (47), (48), (49), (50), (51), (52), (54), (55), (56), (67), (58), (59), (60), (61), (66), (67), (68), (69), (70), (72), (74), (77), (78), (79), (80), (82), (83), (84), (85), (86), (89) és (94)

22. példa

A találmány szerinti vegyületeket *Rhizoctonia solani*-n vizsgáltuk azonos módon, mint a 18. példában leírtuk. A következő vegyületek legalább 75%-ban gátolják a gomba növekedést 30 ppm koncentrációban: (2), (3), (4), (27), (33), (34), (36), (39), (42), (43), (52), (80) és (85).

SZABADALMIIGÉNYPONTOK

1. Eljárás az (I) általános képletű tiofén-származékok — a képletben

R jelentése 1–12 szénatomos alkilcsoport, 2–4 szénatomos alkinilcsoport, benzilcsoport vagy fenilcsoport,

R₁ jelentése cianocsoport, formilcsoport, 2–5 szénatomos alkil-karbonil-csoport, 2–5 szénatomos alkoxi-karbonil-csoport, benzoilcsoport, halogénatommal szubsztituált benzoilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-csoport;

R₂ jelentése hidrogénatom, halogénatom, helyettesítetlen aminocsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált aminocsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal és 2–5 szénatomos alkil-karbonil-csoporttal diszubsztituált aminocsoport, triazolilcsoport, imidazolilcsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxicssoport, 2–5 szénatomos alkil-karbonil-csoporttal szubsztituált 1–4 szénatomos alkoxicssoport, fenilcsoport, halogénatommal szubsztituált fenilcsoport, fenoxicssoport vagy fenil-tio-csoport, vagy

R₁ és R₂ jelentése a vinilén-csoporttal együtt, amelyhez kapcsolódnak, egy halogénatommal vagy nitrocsoporttal szubsztituált fenilcsoportot képez;

X jelentése cianocsoport vagy formilcsoport és

n értéke 1 vagy 2 — előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (Ia) általános képletű vegyületet — a képletben R, R₁, R₂ és X jelentése a fenti — oxidálunk. (Elsőbbsége: 1987. 02. 16.)

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oxidálószerként hidrogén-peroxidot vagy egy peroxi-karbonsavat alkalmazunk.

(Elsőbbsége: 1987. 02. 16.)

3. Fungicid és/vagy baktericid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 2–80 tömeg%-ban (I) általános képletű vegyületet, melyben R, R₁, R₂, X és n jelentése az 1. igénypontban megadott, továbbá folyékony vagy szilárd vivőanyagot tartalmaz. (Elsőbbsége: 1987. 02. 16.)

4. Fitofág mikroorganizmusok elleni, talajok vagy magvak kezelésére alkalmas készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 2–80 tömeg%-ban (I) általános képletű vegyületet, amelyben R, R₁, R₂, X és n jelentése az 1. igénypontban megadott, továbbá folyékony vagy szilárd vivőanyagot tartalmaz. (Elsőbbsége: 1987. 02. 16.)

5. Eljárás az (I) általános képletű tiofén-származékok — a képletben

R jelentése 1–12 szénatomos alkilcsoport, 2–4 szénatomos alkinilcsoport, benzilcsoport vagy fenilcsoport,

R₁ jelentése cianocsoport, formilcsoport, 2–5 szénatomos alkil-karbonil-csoport, 2–5 szénatomos alkoxi-karbonil-csoport, benzoilcsoport, halogénatommal szubsztituált benzoilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkil-szulfonil-csoport;

R₂ jelentése hidrogénatom, halogénatom, helyettesítetlen aminocsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált aminocsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal diszubsztituált aminocsoport, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos alkoxicssoport, fenilcsoport vagy halogénatommal szubsztituált fenilcsoport;

vagy

R₁ és R₂ jelentése a vinilén-csoporttal együtt, amelyhez kapcsolódnak, egy halogénatommal vagy nitrocsoporttal szubsztituált fenilcsoportot képez;

X jelentése cianocsoport vagy formilcsoport és

n értéke 1 vagy 2 — előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (Ia) általános képletű vegyületet — a képletben R, R₁, R₂ és X jelentése a fenti — oxidálunk. (Elsőbbsége: 1986. 05. 22.)

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oxidálószerként hidrogén-peroxidot vagy egy peroxi-karbonsavat alkalmazunk. (Elsőbbsége: 1986. 05. 22.)

7. Fungicid és/vagy baktericid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 2–80 tömeg%-ban (I) általános képletű vegyületet, melyben R, R₁, R₂, X és n jelentése az 5. igénypontban megadott, továbbá folyékony vagy szilárd vivőanyagot tartalmaz. (Elsőbbsége: 1986. 05. 22.)

8. Fitofág mikroorganizmusok elleni, talajok vagy magvak kezelésére alkalmas készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 2–80 tömeg%-ban (I) általános képletű vegyületet, amelyben R, R₁, R₂, X és n jelentése az 5. igénypontban megadott, továbbá folyékony vagy szilárd vivőanyagot tartalmaz. (Elsőbbsége: 1986. 05. 22.)

9. Eljárás az (I) általános képletű tiofén-származékok — a képletben

R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, 2–4 szénatomos alkinilcsoport, benzilcsoport vagy fenilcsoport,

R₁ jelentése cianocsoport, formilcsoport, 2–5 szén-

atomos alkil-karbonil-csoport, 2-5 szénatomos alkoxi-karbonil-csoport, benzoilcsoport, halogénatommal szubsztituált benzoilcsoport vagy 1-4 szénatomos alkil-szulfonil-csoport R_2 jelentése hidrogénatom, halogénatom, helyettesítetlen aminocsoport, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált aminocsoport, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal és 2-5 szénatomos alkil-karbonil-csoporttal diszubsztituált aminocsoport, triazolilcsoport, imidazolilcsoport, 1-4 szénatomos alkil-csoport, 1-4 szénatomos alkoxicssoport, 2-5 szénatomos alkil-karbonil-csoporttal szubsztituált 1-4 szénatomos alkoxicssoport, fenilcsoport, halogénatommal szubsztituált fenilcsoport, fenoxicssoport vagy feniltio-csoport, vagy

R_1 és R_2 jelentése a vinilencsoporttal együtt, amelyhez kapcsolódnak, egy halogénatommal vagy nitrocsoporttal szubsztituált fenilcsoportot képez;

X jelentése cianocsoport vagy formilcsoport és

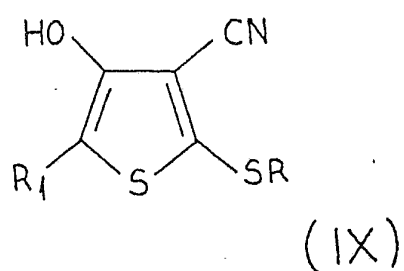
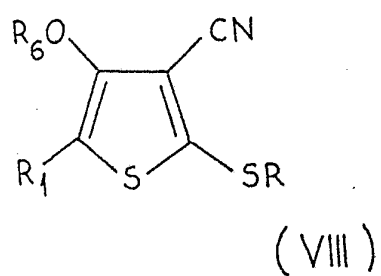
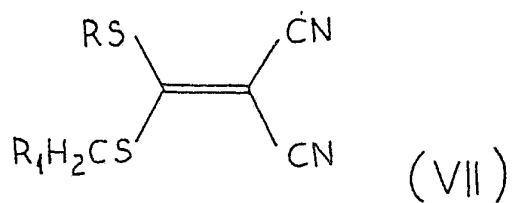
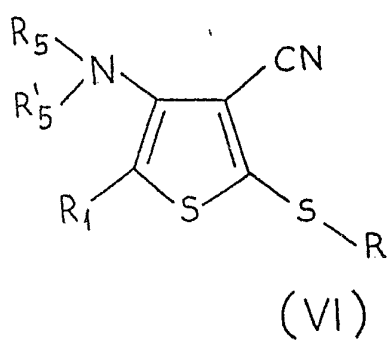
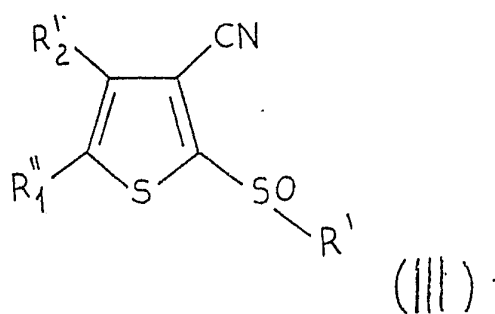
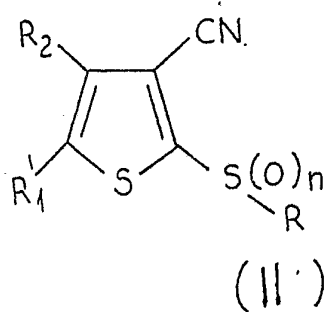
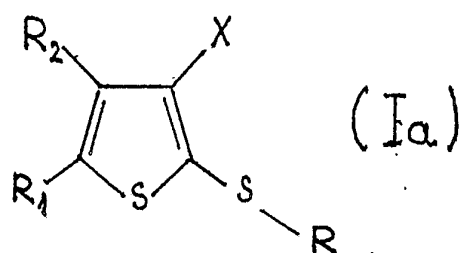
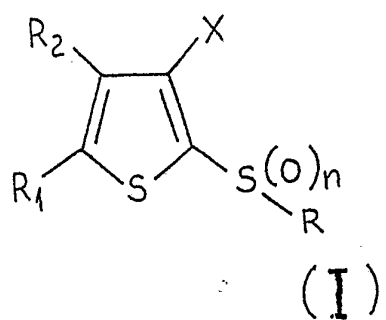
n értéke 1 vagy 2 — előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (Ia) általános képletű vegyületet — a képlet-

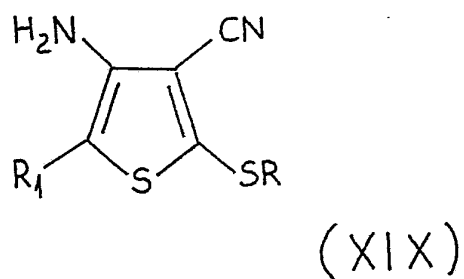
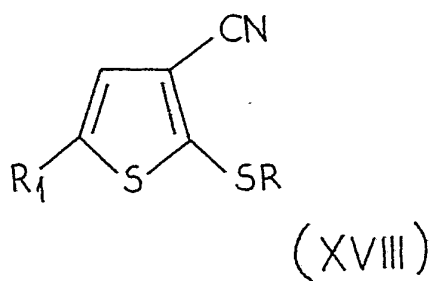
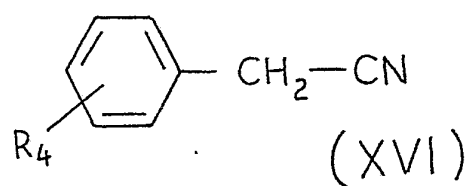
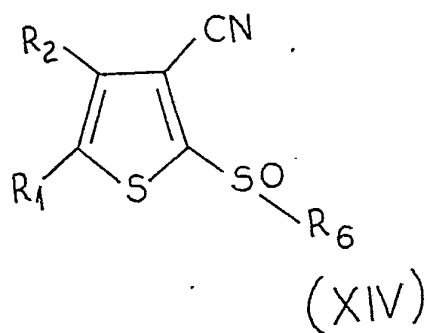
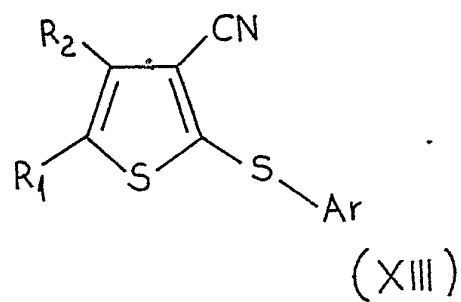
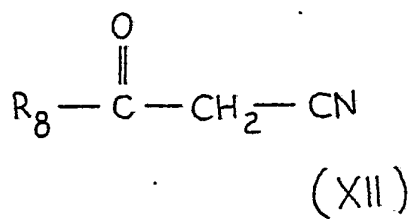
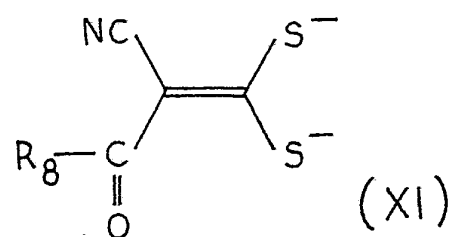
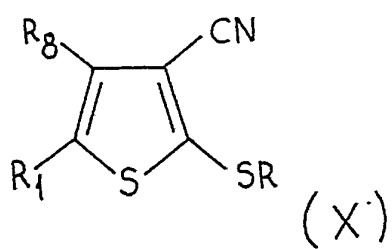
ben R, R_1 , R_2 és X jelentése a fenti — oxidálunk. (Elsőbbsége: 1986.02.19.)

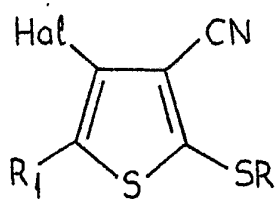
10. A 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oxidálószerként hidrogén-peroxidot vagy egy peroxi-karbonsavat alkalmazunk. (Elsőbbsége: 1986.02.19.)

11. Fungicid és/vagy baktericid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 2-80 tömeg%-ban (I) általános képletű vegyületet, melyben R, R_1 , R_2 , X és n jelentése a 9. igénypontban megadott, továbbá folyékony vagy szilárd vivőanyagot tartalmaz. (Elsőbbsége: 1986.02.19.)

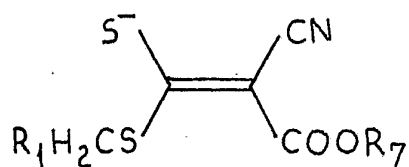
12. Fitofág mikroorganizmusok elleni, talajok vagy magvak kezelésére alkalmas készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 2-80 tömeg%-ban (I) általános képletű vegyületet, amelyben R, R_1 , R_2 , X és n jelentése a 9. igénypontban megadott, továbbá folyékony vagy szilárd vivőanyagot tartalmaz. (Elsőbbsége: 1987.02.16.)





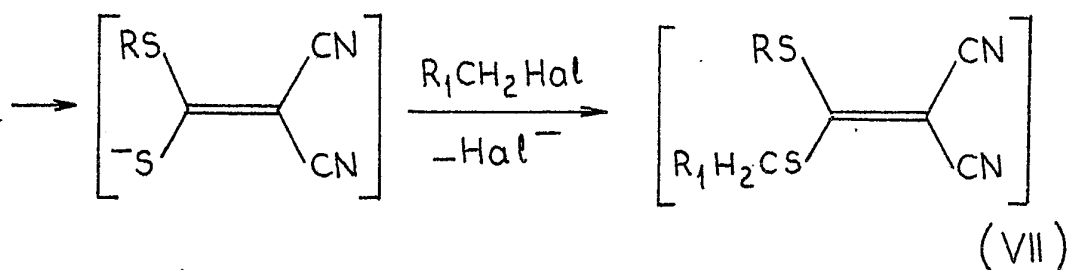
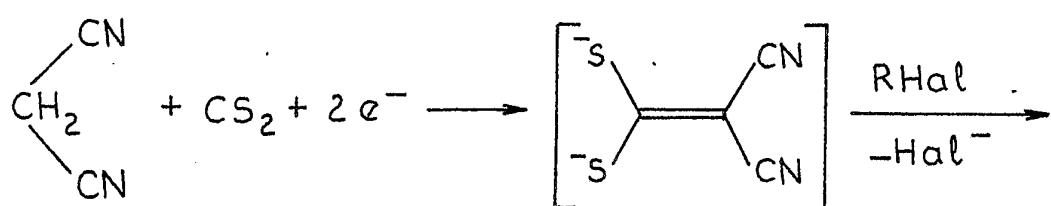


(XX)

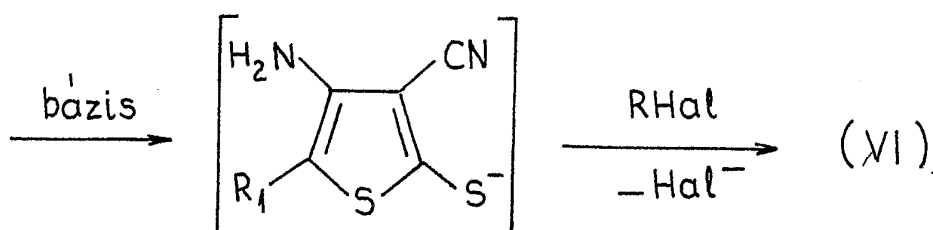
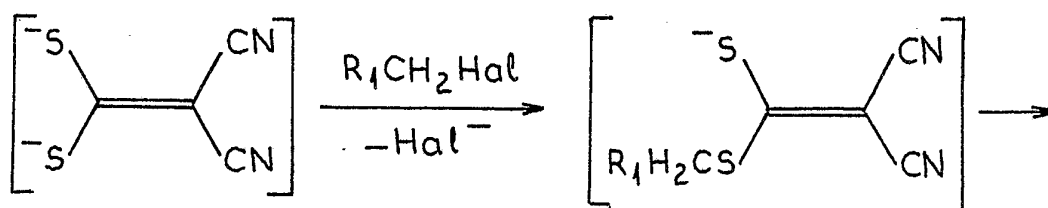


(XXI)

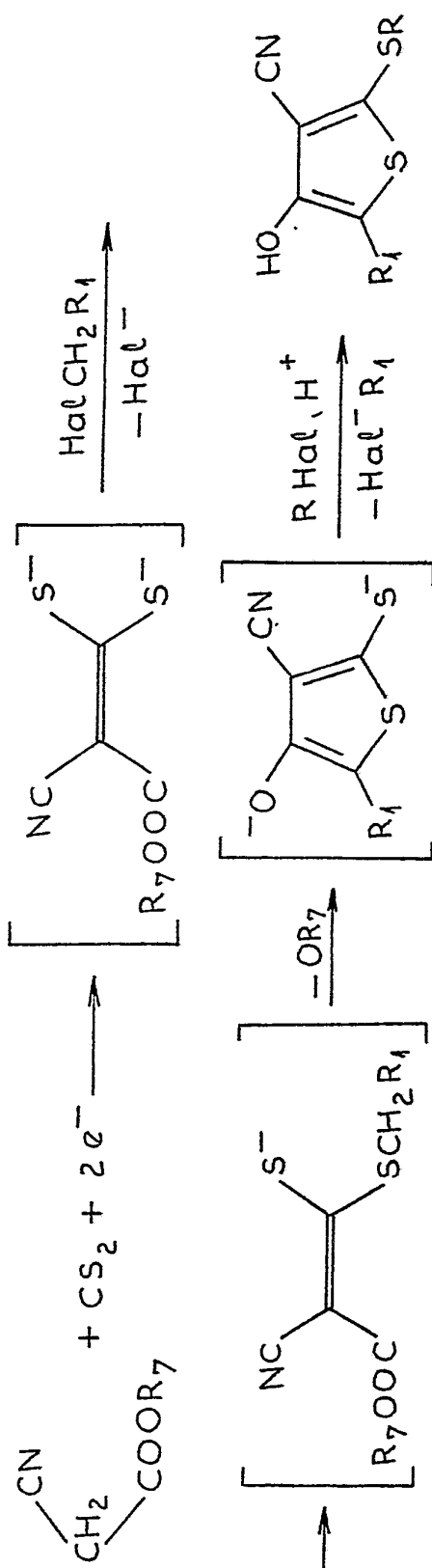
1. reakcióvázlat



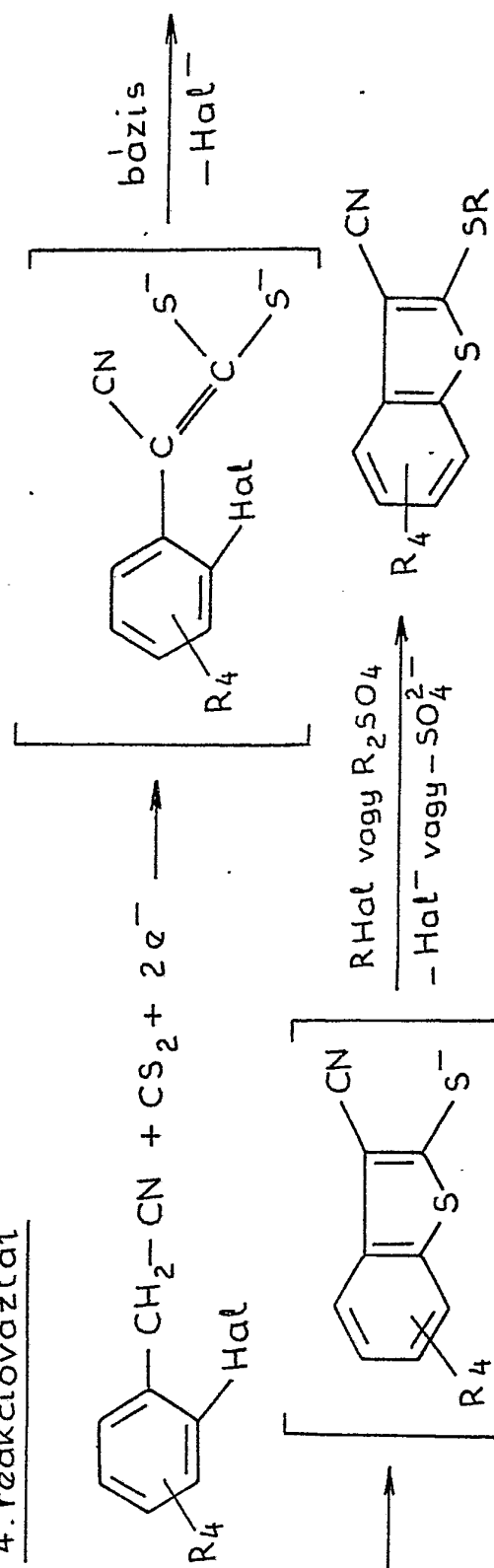
2. reakcióvázlat



3. reakcióvázlat



4. reakcióvázlat



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
Felelős kiadó: dr. Szvoboda Gabriella