P9700092

A KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

76819

3-Fenil-pirazol-származékokat tartalmazó fungicid készítmények a növényi szaporítóanyagok kezelésére, új 3-fenil-pirazol-származékok, és fungicid alkalmazásuk

KIVONAT

A 3-fenil-pirazol-származékok

(I) általános képletében

X_1-X_5 azonos vagy különböző, és többek között lehet hidrogén- vagy halogénatom, nitro- vagy alkilcsoport,

Y többek között halogénatom vagy nitrocsoport,

Z többek között hidrogénatom ~~vagy $C(=Z_1)Z_2$~~, foszforilcsoport, vagy $-C(=Z_1)Z_2$ általános képletű csoport, ahol

Z_1 oxigén- vagy kénatom, alkil-amino-, alkil-imino-, aril-amino-, vagy aril-imino-csoport, és

Z_2 hidrogén-, halogénatom, hidroxi-, merkapto-, ciano- vagy aminocsoport, alkil-, alkoxi-, halogén-alkoxi-, alkiltio-, vagy alkenil-, alkinil-, alkenil-oxi-, fenil-, fenil-alkil-, fenoxi-, heteroalkil-csoport, mono- vagy dialkil-amino- vagy difenil-amino-csoport

92.08.14

ELN

P9700092

A KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Képviselő:
Danubia Szabadalmi és
Védjegy Iroda Kft.
Budapest

3-Fenil-pirazol-származékokat tartalmazó fungicid készítmények a növényi szaporítóanyagok kezelésére, új 3-fenil--pirazol-származékok, és fungicid alkalmazásuk

A jelen találmány tárgya a 3-fenil-pirazol-származékok alkalmazása növényi szaporítóanyagok védelmére gombabetegségek ellen, ezen vegyületeket tartalmazó készítmények és ezen vegyületek új származékai, valamint a vegyületeket tartalmazó készítmények és fungicid készítmények, valamint eljárás a növények kezelésére ezen származékok segítségével.

Bizonyos 3-fenil-pirazol-származékok leírása megtalálható az EP 0 538 156 és WO 93/22287 számú közzétett szabadalmi bejelentésekben, itt a vegyületek előnyös tulajdonságait találhatjuk meg a növények lombozatának gombabetegségei ellen.

A "növényi szaporítóanyag" kifejezés valamennyi növényi szaporító szervet magában foglalja, melyeket a növények szaporítására és reprodukálására lehet használni. Megemlíthetők például a haszonnövények magvai a fogalom szűk értelmében, tehát nem ideértve a burgonyát, a gyökereket, a gyümölcsöket, a gumókat, a hagymákat, a rhisomakat és a növényi részeket, vagy a csírázott növényeket és palántákat, melyeket csírázás

után kell elültetni, vagy azután, hogy kikeltek a talajból. Ezeket a palántákat az ültetés előtt lehet védeni totális vagy részleges kezeléssel merítés útján. A találmány szerinti eljárás során a következő szaporítószerveket lehet használni előnyösen:

- kétszikűek magvai: borsó, uborka, dinnye, szója, gyapot, napraforgó, repce, bab, len, répa,
- egyszikűek magvai: cereáliák, kukorica, rizs
- vagy burgonya gumók.

A magvakat előnyösen 0,1 - 500 g hatóanyaggal vonjuk be mag 100 kg-jára vonatkoztatva, előnyösen 1 - 400 g/100 kg magra vonatkoztatva.

A gumók esetében a gumókat előnyösen olyan mennyiséggel vonjuk be, amely annak felel meg, hogyha a terméket 0,1 g/l - 100 g/l hatóanyagot tartalmazó készítménybe áztatnánk.

A találmány tárgya közelebbről a szaporítószervek gombabetegségei elleni kezelésére szolgáló készítmények, melyekre jellemző, hogy hatóanyagként legalább egy (I) általános képletű 3-fenil-pirazol-származékot tartalmaznak, ahol

X_1, X_2, X_3, X_4 és X_5 lehet azonos vagy különböző, és jelentésük

- hidrogén- vagy halogénatom, hidroxil-, merkapto-, ciano-, tiocianáto-, nitro- vagy nitrozo-csoport, vagy adott esetben egy-két alkil- vagy fenilcsoporttal szubsztituált amino-csoport,
- alkil-, hidroxi-alkil-, alkoxi-alkil-, amino-alkil-, alkil-szulfonil-, alkil-tio-alkil-, alkil-szulfinil-alkil-, alkil-szulfonil-alkil-, benzil-, alkenil-, alkinil-, ciano-alkil-, alkoxi-, alkeniloxi-, alkiltio-, alkilszulfinil-, formil-, acetil-, alkil- vagy alkoxi(tio)-karbonil-, mono- vagy dialkil-amino(tio)-karbonil-, amino(tio)-karbonil-, mono- vagy

diaril-amino(tio)-karbonil-, karboxil-, karboxilát, karbamoil- vagy benzoilcsoport,

- fenil-, fenoxi- vagy feniltio-csoport,
- alkil-, alkoxi- vagy mono- vagy di(alkil-amino)-fenil- -szulfenil- vagy -szulfinil- vagy -szulfonilcsoport,
- szulfoncsoport, sói, észterei és amidjai,
- foszforilcsoport, amely két alkil-, alkoxi-, alkil-tio- és/vagy dialkil-amino-, benziloxi-, feniloxi- vagy fenilcsoporttal van szubsztituálva,
- trialkil- vagy alkil-fenil-szilil-csoport,

két szomszédos csoport X_1, X_2, X_3, X_4 és X_5 közül egy hidat is képezhet, amely 2 - 4 lánctagból áll, és amelyek közül legalább az egyik oxigénnel, kénnel vagy nitrogénnel lehet helyettesítve, és amely egy vagy több következő atomot vagy csoportot tartalmazhat: szén, oxigén, nitrogén, kén, C=O, C=S, SO, SO_2, CH=CH, és ennek a hídnak a szénatomjai lehetnek szubsztituálatlanok vagy legalább egy halogénatommal és/vagy legalább egy hidroxil-, amino-, alkil-, alkoxi-, alkil-tio-, mono- vagy dialkil-amino-, alkil-szulfinil- vagy -szulfonil-, vagy alkoxi- -karbonil-csoporttal szubsztituálva, az alkil rész definíciója az alábbiakban következik,

azzal a megkötéssel, hogy X_1 - X_5 nem lehet egyidejűleg hidrogénatom;

Y jelentése hidrogén- vagy halogénatom, vagy nitro-, ciano-, hidroxil-, alkil-karboniloxi-, alkoxi-karboniloxi-, amino- -karboniloxi-, merkapto-, karboxil-, karboxilát-, formil-, alkil(tio)-karbonil-, aril-karbonil-, alkoxi(tio)-karbonil-, karbamoil-, amino-alkil-, tiocianáto- vagy alkil-, alkenil-, alkinil-, alkoxi- vagy alkiltio-csoport, alkil-szulfinil- vagy

-szulfonil-csoport, ahol az alkilrész ezekben a csoportokban adott esetben mono- vagy polihalogénezett lehet, aminocsoport, amely adott esetben egy vagy két alkilcsoporttal vagy fenilcsoporttal lehet szubsztituálva;

fenil-, fenoxi-, feniltio-, aril-szulfinil- vagy -szulfonil-csoport,

X_1 - X_5 és Y képezhet egy hidat is, amely 1 - 3 lánctagból áll, és amely tartalmazhat egy vagy több alábbi atomot vagy csoportot: szén-, oxigén-, kén-, nitrogén-, C=O, C=S, SO, SO_2, CH=CH, és ennek a hídnak a szénatomjai lehetnek szubsztituálatlanok vagy szubsztituáltak legalább egy halogénatommal és/vagy legalább egy hidroxil-, alkoxi-, alkil-tio-, mono- vagy dialkil-amino-, alkil-szulfinil- vagy -szulfonil-csoporttal, és az alkilrész definíciója az alábbiakban következik:

Z jelentése

- hidrogén- vagy halogénatom, ciano-, nitro- vagy hidroxilcsoport, vagy
- alkil-, halogén-alkil-, hidroxi-alkil-, formiloxi-alkil-, alkil- vagy aril(tio)-karboniloxi-alkil-, alkoxi(tio)-karboniloxi-alkil-, amino(tio)-karboniloxi-alkil-, mono- vagy dialkil-amino(tio)--karboniloxi-alkil-, cikloalkil- vagy cikloalkil-alkil-csoport, és ahol a cikloalkil rész lehet szubsztituálva az alább definiált GR4 csoporttal,
- adott esetben hidroxil-, alkoxi-, alkil-tio-, alkil-szulfinil- vagy -szulfonilcsoporttal szubsztituált alkoxicsoport,
- feniloxi- vagy feniltio-, fenil-szulfinil- vagy -szulfonil-csoport,
- adott esetben egy vagy két alkilcsoporttal szubsztituált aminocsoport,

- alkenil- vagy alkinilcsoport, melyek mindegyike 3 - 7 szénatomos és adott esetben szubsztituált,
- fenil vagy Het csoport, amely adott esetben szubsztituált,
- $C(=Z_1)Z_2$ képletű csoport, ahol

Z_1 jelentése oxigén- vagy kénatom, vagy alkil-amino-, alkil-imino- vagy aril-amino- vagy aril-imino-csoport, és

Z_2 jelentése

- hidrogén- vagy halogénatom, vagy hidroxil-, merkapto-, ciano- vagy aminocsoport,
- alkil-, alkoxi-, halogén-alkoxi-, alkiltio-csoport,
- vagy alkenil- vagy alkinil- vagy alkenil-oxi-csoport, melyek mindegyike 3 - 7 szénatomos,
- fenil-, fenil-alkil-, fenoxi-, fenil-alkoxi-,
- Het vagy Het-alkil-csoport,
- fenil-alkenil- vagy fenil-alkinil-csoport; Het-alkenil- vagy Het-alkinil-csoport,
- mono- vagy dialkil-amino-csoport, mono- vagy difenil--amino-csoport vagy alkil- vagy aril-szulfonil-amino--csoport,
- kétszeresen alkil-, alkoxi-, alkil-tio-, dialkil-amino-, cikloalkil- vagy cikloalkil-alkil-, alkenil- vagy alkinil-, fenil-, fenil-alkil-, Het vagy Het-alkil-csoporttal szubsztituált foszforilcsoport, ahol a szubsztituensek is adott esetben szubsztituálva lehetnek;
- $S(=Z_1)(=Z_3)Z_2$, ahol Z_1 és Z_2 jelentése a fenti, és Z_3 jelentése is ugyanaz, anélkül, hogy szükségképpen azonos lenne Z_1-gyel,

valamint az (Ia) képletű tautomer formák, ahol Z hidrogénatom vagy izomer formái, ha Z jelentése $C(=Z_1)Z_2$ vagy $S(=Z_1)(=Z_3)Z_2$,

a vegyületek sói, például hidrogénsavval vagy perklórsavval, salétromsavval, kénsavval, alkil- vagy adott esetben szubsztituált fenil-szulfonsavval képezett sói, fémkomplexei és N-oxidjai,

és a fenti jelentésekben az

- alkil-, alkoxi-, alkenil- és alkinilcsoportok, és az ezeket tartalmazó csoportok legfeljebb 7 szénatomosak, és adott esetben 1 - 8 halogénatommal lehetnek halogénezve,
- a cikloalkilcsoportok 3 - 7 szénatomosak és adott esetben legalább egy GR4 csoporttal szubsztituáltak,
- a fenilcsoportok adott esetben 1 - 5 halogénatommal, 1 - 3 szénatomos alkil- vagy alkoxicsoporttal vagy nitrocsoporttal szubsztituáltak,
- a Het jelentése 5 - 10 szénatomos mono- vagy biciklusos heterociklusos csoport, melyek közül 1 - 4 heteroatom, például oxigén-, kén-, nitrogén- vagy foszforatom;
- a GR4 csoport jelentése
  - halogénatom, ciano-, nitro-, mono- vagy dialkil--amino-csoport,
  - alkil-, alkoxi-, alkil-szulfenil-, alkil-szulfonil-, alkil--karbonil-, alkil-tio-karbonil-, alkoxi-karbonil-, alkoxi--tio-karbonil-, mono- vagy dialkil-amino-karbonil- vagy mono- vagy dialkil-amino-tiokarbonil-, mono- vagy dialkil-amino-szulfonil- (az alkilcsoportok és az azokat tartalmazó csoportok 1 - 4 szénatomot tartalmaznak és adott esetben 1 - 9 halogénatommal szubsztituáltak).

Az (I) képletben Y jelentése előnyösen klór- vagy brómatom.

További előnyös származékok azok, ahol az (I) képletben Z jelentése hidrogénatom vagy $C(=Z_1)Z_2$, ahol Z_1 oxigén- vagy kénatom.

További előnyös származékok azok, ahol az (I) képletben X_1, X_2 és X_4 hidrogén- vagy halogénatom, nitro- vagy aminocsoport, vagy adott esetben 1 - 4 szénatomos halogénezett alkilcsoport.

További előnyös származékok az (I) képletben, ahol X_3 hidrogén- vagy fluoratomot jelent.

Előnyösek továbbá azok, ahol X_1 és/vagy X_5 hidrogénatom, valamint előnyös származékok azok az (I) általános képletű vegyületek, ahol két szomszédos X_1, X_2, X_3, X_4 vagy X_5 3 - 4 lánctagú hidat képez, különösen az adott esetben halogénezett és előnyösen fluorozott metilén-dioxi-hidat.

Az arilcsoportok közül előnyös a fenilcsoport.

Különösen előnyös származékok azok, ahol az (I) képletben

a) X_1, X_3 és X_5 hidrogénatom, X_2 és X_4 klóratom,

b) X_1 nitrocsoport, X_2 és X_4 klóratom, X_3 fluoratom és X_5 hidrogénatom,

c) X_1 fluoratom, X_2 és X_4 klóratom, X_3 fluoratom, X_3 és X_5 hidrogénatom.

A származékok némelyike új, ilyenek, ahol az (I) általános képletben

Y jelentése klóratom és Z jelentése hidrogénatom,

X_1 hidrogén- vagy halogénatom vagy nitro-, amino- vagy metilcsoport,

X_2 halogénatom, nitro-, amino- vagy metilcsoport,

X_3 hidrogén- vagy halogénatom,

X_4 halogénatom vagy amino-, nitro- vagy metilcsoport,

X_5 hidrogénatom vagy halogénatom.

Előnyös új származékok azok, ahol az (I) általános képletben

Y, Z, X_1 és X_4 jelentése a fenti,

X_2 klór- vagy brómatom,

X_3 és X_5 lehet azonos vagy különböző, és jelentésük hidrogén- vagy fluoratom.

A találmány szerinti származékok előállítása ismert módon történhet, az eljárások leírása megtalálható az EP 0 538 156 és WO 93/22287 számú közzétett szabadalmi bejelentésekben.

Az alábbiakban közölt példák illusztrálják az új származékok előállítását, fizikokémiai jellemzőiket (a szerkezetet NMR analízissel igazoltuk), fungicid tulajdonságaikat a lombbetegségek kezelésében, valamint fungicid tulajdonságaikat az összes származék esetében és a találmány szerinti magkezelésben.

1. Példa

Benzoesavak

a) 2,3-Diklór-5-nitro-benzoesav

58 g, 0,57 mól kálium-nitrátot részletekben hozzáadunk 100 g, 0,52 mól 2,3-diklór-benzoesav 1000 ml koncentrált kénsavval készített 0 °C-ra hűtött oldatához. 1 óra múlva a reakcióelegyet 8 liter jégre öntjük, zsugorított üvegen keresztül leszűrjük majd szárítjuk.

Kitermelés: 63 %, analízis.

b) 3-Klór-4-fluor-5-bróm-benzoesav

Argon atmoszférában 10 g, 0,0265 mól 3,5-dibróm-4-fluor--benzoesavat feloldunk 200 ml vízmentes tetrahidrofuránban. 37 ml, 1,6 mólos n-butil-lítiumot hexánban oldva hozzácsepegte-

tünk -70 °C-on. 1 óra keverés után 25,1 g, 0,106 mól hexaklór-etánt adunk hozzá 20 ml vízmentes tetrahidrofuránban oldva. 2 óra múlva -70 °C-on az elegy hőmérsékletét fokozatosan szobahőmérsékletre emeljük. A reakcióelegyet 50 ml vízzel hidrolizáljuk, majd éterrel extraháljuk. A vizes fázist 1 n sósav hozzáadásával megsavanyítjuk, és éterrel extraháljuk. A szerves fázist magnézium-szulfát felett szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk. A szilárd anyagot heptán és éter elegyében átkristályosítva 1,2 g 3-klór-4-fluor-5-bróm-benzoesavat kapunk.

Kitermelés: 18 %.

Olvadáspont: 184 °C.

c) 3,5-Dibróm-4-fluor-benzoesav

60,8 g nátrium-hidroxid pelletet feloldunk 500 ml vízben, hozzáadunk 26 ml brómot, miközben a reakcióelegy hőmérsékletét 10 °C alatt tartjuk. Hozzáadunk 50 g, 0,169 mól 3,5-dibróm-4-fluor-acetofenont 50 ml dioxánban oldva, miközben a reakcióelegy hőmérsékletét 10 °C alatt tartjuk. A reakcióelegy hőmérsékletét felemeljük szobahőmérsékletre, miközben az exoterm hatást úgy irányítjuk, hogy ne lépje túl a +35 °C-t. 1,5 óra hosszat keverjük szobahőmérsékleten, a vizes fázist éterrel extraháljuk, 1 n sósavval körülbelül pH 1-re savanyítjuk és éterrel újra extraháljuk. A szerves fázist magnézium-sztearát felett szárítjuk, vákuumban bepároljuk. A szilárd anyagot heptánban megőröljük és 47,5 g 3,5-dibróm-4-fluor-benzoesavat kapunk.

Kitermelés: 74 %.

Olvadáspont: 201 °C.

d) 3,5-Diklór-2,4,6-trifluor-benzoesav

Argon atmoszférában -70 °C-on 57 ml 1,6 mólos n-butil-lítium hexános oldatot csepegtetünk hozzá 10,4 g, 0,090 mól TMEDA 40 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készített oldatához. -70 °C-on 15 g, 0,075 mól 3,5-diklór-2,4,6-trifluor-benzol 10 ml vízmentes tetrahidrofurános oldatát csepegtetjük hozzá. -70 °C-on 1 órát keverjük, majd az elegyet szilárd szén-dioxid 100 ml vízmentes tetrahidrofurános elegyébe öntjük. A reakcióelegyet keverjük, közben a hőmérsékletet hagyjuk gyorsan szobahőmérsékletre emelkedni, majd vízzel hidrolizáljuk, éterrel extraháljuk. A vizes fázist 1 n sósavval megsavanyítjuk, éterrel extraháljuk. A szerves fázist magnézium-szulfát felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk. A szilárd anyagot heptán és éter elegyéből átkristályosítjuk.

Kitermelés: 54 %.

Olvadáspont: 136 °C.

e) 3,5-Diklór-2,4-difluor-benzoesav

Argon atmoszférában -50 °C-on hozzáadjuk 90 ml n-butil-lítium hexánnal készített 1,6 mólos oldatot 14,3 g, 0,090 mól diizopropil-amin 100 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készített oldatához. Fél óra múlva -50 °C-on hozzácsepegtetünk 20 g, 0,109 mól 3,5-diklór-2,4-difluor-benzolt 70 ml vízmentes tetrahidrofuránban. A reakcióelegyet 1 óra hosszat keverjük -70 °C-on, majd szilárd szén-dioxidra öntjük 100 ml vízmentes tetrahidrofuránban. Az elegy hőmérséklete visszatér a szobahőmérsékletre, majd vízzel hidrolizáljuk és éterrel extraháljuk. A vizes fázist 1 n sósavval megsavanyítjuk, éterrel extraháljuk. A szerves fázist magnézium-szulfát felett szárítjuk, vákuumban bepá-

roljuk. A szilárd anyagot heptán és éter elegyéből átkristályosítjuk.

Kitermelés: 37 %.

Olvadáspont: 177 °C.

f) 3,5-Diklór-2,6-difluor-benzoesav

9,5 g, 0,06 mól 2,6-difluor-benzoesavat és 7,8 ml oxalil-kloridot (0,09 mól) feloldunk 50 ml 1,2-diklór-etánban. 5 csepp dimetil-formamidot adunk hozzá, és az elegyet szobahőmérsékleten 1 óra hosszat keverjük. Hozzáadunk 24 g, 0,18 mól alumínium-kloridot, és a közeget 60-70 °C-ra melegítjük. 5 óra hosszat klór áramot engedünk az elegyen keresztül, miközben az elegy hőmérsékletét 60-70 °C között tartjuk, és az elegyet 100 ml 1 n sósavba öntjük. A csapadékot szűréssel kinyerjük, vízzel mossuk, csökkentett nyomáson szárítjuk, 13 g krémszínű szilárd anyagot kapunk.

Kitermelés: 95,6 %; ^{1}H és ^{13}C NMR).

A fenti eljárással a megfelelő reagensekből a következő savakat állítjuk elő:

- 3-fluor-5-bróm-benzoesav (termelés 78 %, olvadáspont: 144 °C),

- 2-nitro-3-klór-5-metil-benzosav (termelés: 83 %, olvadáspont 226 °C),

- 3-fluor-5-metoxi-benzoesav (termelés: 90 %, olvadáspont: 121 °C).

2. Példa

Acetofenonok

(lásd a WO 93/22287. számú szabadalmi bejelentés 4D példáját).

A fent kapott benzoesavakból a következő eljárással kapunk acetofenonokat:

a) 2,3-Dibróm-5-metil-benzoil-klorid

2,1 g, 0,00714 mól 2,3-dibróm-5-metil-benzoesavat 20 ml 1,2-diklór-etánban oldunk, és hozzáadunk 0,78 ml, 0,107 mól tionil-kloridot 5 ml 1,2-diklór-etánban oldva. Az elegyet 60 °C-on 5 óra hosszat keverjük, majd vákuumban bepároljuk, és így 2,3-dibróm-5-metil-benzoil-kloridot kapunk olaj formájában.

b) (2,3-Dibróm-5-metil-fenil)-etanon

0,87 g, 0,0076 mól magnézium-etilát és 1,17 ml, 0,0076 mól etil-malonát elegyét visszafolyatásig melegítünk 30 ml éterben 3 óra hosszat. 2 g, 0,0064 mól fent kapott sav-kloridot 5 ml éterrel hígítjuk, majd hozzáadjuk ehhez a heterogén oldathoz. A reakcióelegyet ezután visszafolyató hűtő alatt 3 óra hosszat keverjük, lehűtjük, hozzáadunk 10 ml híg kénsav oldatot és éterrel extraháljuk, vízzel mossuk. Magnézium-szulfát felett szárítjuk, az oldószert lepároljuk, a kapott olajat közvetlenül dekarboxilezzük: 5 ml ecetsav, 5 ml víz és 1 ml koncentrált kénsav elegyében hígítjuk és körülbelül 2 óra hosszat 70 °C-ig melegítjük. A reakcióelegyet ezután etil-acetáttal extraháljuk, vizes nátrium-hidroxid-oldattal semlegesítjük, magnézium-szulfát felett szárítjuk, az oldószert lepároljuk és (2,3-dibróm-5-metil-fenil)-etanon olajat kapunk.

Az alábbi acetofenonokat (lásd a táblázatot) hasonlóan kapjuk a fenti, megfelelően szubsztituált benzoesavakból.

(II) általános képletű vegyületek

X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	**Kitermelés (%)**	**Olvadáspont (°C) vagy analízis**
H, Br, F, Cl, H	50	analízis
F, Cl, F, Cl, F	58	analízis
F, Cl, F, Cl, H	63	48,5
Me, Cl, F, Cl, H	13	62
Cl, Cl, H, NO_2, H	87	analízis
Me, NO_2, H, F, H	89	50
F_3C, Cl, H, H, H	42	NMR
Cl, OCF_3, H, Br, H	61	NMR
Cl, OCF_3, H, NO_2, H	82	NMR
Br, OCF_3, H, NO_2, H	89	NMR
F, Br, F, Cl, H	50	NMR
F, Me, F, Cl, H	10	NMR
F, Cl, H, F, H	46	NMR
H, F, H, Br, H	54	73
NO_2, Cl, H, Me, H	70	130
H, F, H, OMe, H	68	66
H, Cl, H, Me, H	52	NMR

(3,5-Diklór-fenil)-etanon előállítása 3,5-diklór-anilinből (lásd a WO 93/2228 számú szabadalmi bejelentés 4F példáját)

300 ml vizet és 70 ml koncentrált sósavat hozzáadunk 48,6 g, 0,30 mól 3,5-diklór-anilinhez. 30 perccel később 27,5 g, 0,40 mól nátrium-nitritet csepegtetünk 32 ml vízben az elegyhez, miközben a hőmérsékletet 0 és 5 °C között tartjuk. A leszűrt reakcióelegyhez hozzáadunk 16,2 g, 0,2 mól nátrium-acetátot. Ezt

az oldatot hozzácsepegtetjük 28,5 g, 0,48 mól acetaldoxim, 25,0 g, 0,10 mól réz-szulfát-pentahidrát, 20,5 g, 0,018 mól vízmentes nátrium-szulfit és 121 g, 1,50 mól nátrium-acetát 250 ml vízzel készített oldatához, melyet 15 °C-on tartunk. 1 órát keverjük, majd az elegyet koncentrált sósav hozzáadásával megsavanyítjuk. Gőzdesztilláció és a nyerstermék szilikagél oszlopon történő kromatografálása után (ahol az eluálószer heptán és etil-acetát 90:10 arányú elegye), 16,6 g, 30 % (3,5-diklór-fenil)-etanont kapunk színtelen folyadék formájában.

A fenti eljárás alkalmazásával 3-bróm-5-trifluor-metil-anilinból kiindulva (3-bróm-5-trifluor-metil-fenil)-etanont kapunk. (Kitermelés: 35 %; NMR).

4-Acetil-2,6-diklór-anilinből:

814 g, 4 mól 4-acetil-2,6-diklór-anilint, melyet a DD 273 435 számú, 1989. november 15-i szabadalmi leírás szerint állítunk elő, 1200 ml koncentrált sósav és 5200 ml koncentrált ecetsav elegyéből átkristályosítjuk. Lehűtjük 0 °C-ra, majd hozzáadunk finom áramba 290 g, 4,2 mól nátrium-nitritet 770 ml vízben oldva. 2,5 óra múlva az oldatot 5 °C-on, 2200 ml, 50 %-os hipofoszforossav vizes oldatába öntjük. Az adagolás befejezése után a hőmérsékletet hagyjuk szobahőmérsékletre emelkedni, majd hozzáadunk 10 l vizet, és a vizes fázist diklór-metánnal extraháljuk. A leülepedés után a kivált szerves fázist szárítjuk, bepároljuk, a nyersterméket desztilláljuk. 591 g, 78 % terméket kapunk, amely 1 Hgmm nyomásnál 91-95 °C-on forr. A (3,5-diklór-fenil)-etanont halványsárga folyadék formájában kapjuk.

A fenti eljárással 4-acetil-6-bróm-2-klór-anilinből 89 % (3--bróm-5-klór-fenil)-etanont kapunk (NMR).

A fenti eljárással 3,4,5-triklór-anilinből (3,4,5-triklór-fenil)--etanont kapunk (kitermelés: 20 %, olvadáspont: 75 °C).

3. Példa

2-Klór-acetofenonok

[A klór-acetofenont 2-klór-1-(2-klór-4-fluor-5-metil-fenil)--etanon Friedel-Crafts-féle klór-acetilezésével állítjuk elő (lásd a WO 93/22287 számú szabadalmi bejelentés 4l példáját)].

14,1 g, 0,125 mól monoklór-acetil-kloridot hozzácsepegtetünk 16,66 g, 0,125 ml vízmentes alumínium-klorid 100 ml vízmentes 1,2-diklór-etánnal készített szuszpenziójához, melyet jég aceton fürdőn -5 °C-on tartunk. 14,46 g, 0,1 mól 4-klór-2--fluor-toluolt csepegtetünk ugyanezen a hőmérsékleten a kapott oldathoz. A reakcióelegyet 1 óra hosszat keverjük 5 °C-on, majd egész éjjel állni hagyjuk, végül 60 °C-ra melegítjük, ameddig a gázfejlődés meg nem szűnik. Jeges fürdőn hűtjük, majd hozzácsepegtetünk 5 ml koncentrált sósavat 100 ml vízben oldva. A leülepedés befejeződése után a szerves fázist elválasztjuk, és egymás után 50 ml vízzel, 50 ml telített nátrium-hidrogén--karbonát-oldattal és 50 ml vízzel mossuk, majd vízmentes magnézium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószer lepárlása után 22,3 g halványsárga olaj formájában kapjuk a 2-klór-1-(2-klór-4-fluor--5-metil-fenil)-etanont, amely olaj formájú, és hűtés hatására kristályosodik (olvadáspont: 32 °C, kitermelés: 100 %.

Hasonlóan kapjuk a 2-klór-1-(3-metil-4-fluor-5-metil-fenil)--etanont (olvadáspont: 86 °C, kitermelés: 87 %) (FG 993) és a

2-klór-1-(2-fluor-3,5-diklór-4-fluor-fenil)-etanont (NMR analízis, kitermelés: 75 %).

4. Példa

3,5-Dibróm-4-fluor-acetofenon

133,5 g, 1,0 mól alumínium-kloridot adunk 400 ml 1,2-diklór-etánhoz. Az elegyet lehűtjük +10 °C-ra, és hozzáadunk 13,81 g, 0,10 mól 4-fluor-acetofenont, melyet 10 ml 1,2-diklór-etánban oldottunk fel. A reakcióelegyet 55 °C-ra felmelegítjük, hozzácsepegtetünk 51 ml brómot, körülbelül 1 óra leforgása alatt. Még 5 óra hosszat keverjük 55 °C-on, a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtjük, jéghideg enyhén savanyított vízbe öntjük és diklór-metánnal extraháljuk. A szerves fázisokat magnézium-szulfát felett szárítjuk majd vákuumban bepároljuk. 6,7 g 3,5-dibróm-4-fluor-acetofenont kapunk 23 %-os termeléssel, olvadáspont: 59 °C.

5. Példa

3-Metil-4-fluor-5-klór-acetofenon

16,7 g, 0,123 mól alumínium-kloridot hozzáadunk 100 ml 1,2-diklór-etánhoz, az elegyet lehűtjük +10 °C-ra, és hozzáadunk 8,2 ml acetil-kloridot. 10 °C-on tartjuk fél óra hosszat, majd 15 g, 0,104 mól 2-fluor-3-klór-toluolt adunk hozzá 10 ml 1,2-diklór-etánban oldva. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtjük, majd 3 óra hosszat 50 °C-ra melegítjük. Hűtés után az elegyet 1 n sósavba öntjük és diklór-metánnal extraháljuk. A szerves fázisokat magnézium-szulfát felett szárítjuk, majd vákuumban bepároljuk. 11,6 g 3-metil-4-fluor-5-klór-acetofenont kapunk.

6. Példa

Enaminonok (lásd a WO 93/22287. számú szabadalmi bejelentés 5. és 6. példáját)

1-(3,5-Diklór-fenil)-3-dimetil-amino-2-propén-1-onj

10 g, 0,053 mól 3',5'-diklór-acetofenont szobahőmérsékleten oldunk és keverünk 50 ml N,N-dimetil-formamid dimetil--acetálban. Tovább keverjük, majd a reakcióelegyet 2 óra hosszat 90 °C-on melegítjük. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson szárazra pároljuk, a maradékot 150 ml heptánban felvesszük. A narancsszínű maradékot leszűrjük, 10 g (77 %) 1-(3,5--diklór-fenil)-3-dimetil-amino-2-propén-1-ont kapunk, amely 100 °C-on olvad.

Hasonló eljárással a megfelelően szubsztituált acetofenonból kiindulva és egy megfelelő másik reagens alkalmazásával a (III) képletű enaminon-származékokat kapjuk, lásd a következő táblázatot. A (III) képletben W jelentése $=N(CH_3)_2$.

X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	**Termelés (%)**	**O.p. (°C) vagy analízis**
H, Br, F, Cl, H	80	analízis
H, Br, F, Br, H	82	143
H, Me, F, Cl, H	28	89
F, Cl, F, Cl, F	81	128
H, Cl, Cl, Cl, H	85	143
Me, Cl, F, Cl, H	69	127
Cl, Cl, H, NO_2, H	60	analízis
H, Cl, H, Me, H	91	analízis
F, Br, F, Cl, H	87	121

X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	**Termelés (%)**	**O.p. (°C) vagy analízis**
F, Me, F, Cl, H	40	RMN
H, F, H, OMe, H	76	70

7. Példa

Klór-enaminok

1-(3,5-dimetil-4-fluor-fenil)-2-klór-3-dimetil-amino-2--propén-1-on

6,0 g, 0,03 mól 2-klór-3',5'-dimetil-4'-fluor-acetofenon 7,15 g (0,06 mól) dimetil-formamid dimetil-acetálja és 100 ml heptán elegyével készített szuszpenzióját 50 °C-ra melegítjük és ezen a hőmérsékleten 8 órát keverjük. Lehűlés után a reakcióelegyet leszűrjük és a kapott kristályokat heptánnal mossuk és szárítjuk (3,2 g). A szűrletet részben bepároljuk és további kristályokat kapunk, melyeket hasonlóan kezelünk (0,8 g). A két terméket egyesítjük, majd szilikagélen kromatografáljuk és 70 % heptán és 30 % etil-acetát, majd 50 % heptán és 50 % etil-acetát elegyével eluáljuk. 1,84 g 2-klór-3',5'-dimetil-4'-fluor-acetofenont és 1,55 g 1-(3,5-dimetil-4-fluor-fenil)-2-klór-3-dimetil-amino-2--propén-1-ont kapunk fehér kristályok formájában, melyek 177,5 °C-on bomlás közben olvadnak (kitermelés: 20 %).

Hasonló eljárással a megfelelően szubsztituált acetofenonból és egy másik reagensből (3,5-diklór-2,4-difluor--fenil)-2-klór-3-dimetil-amino-2-propén-1-ont kapunk (NMR analízis, 100 %-os termeléssel).

8. Példa

1H-Pirazolok (lásd a WO 93/22287. számú szabadalmi leírás 7. példáját)

3-(3,5-Diklór-fenil)-1H-pirazol

2,4 g, 0,05 mól hidrazin-hidrátot lassan szobahőmérsékleten hozzáadunk 9 g, 0,0369 mól 1-(3,5-diklór-fenil)-3-dimetil-amino-2-propén-1-on 100 ml etanollal készített oldatához. Az elegyet 2 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük, majd szárazra pároljuk, a maradékot heptánban megőröljük. 7,1 g (90 %) 3-(3,5-diklór-fenil)-1H-pirazolt kapunk. Olvadáspont: 156 °C.

Hasonló eljárással a megfelelően szubsztituált enaminonból kiindulva egy másik reagenssel együtt (Ia) képletű pirazol-származékokat állítunk elő a következő táblázat szerint.

(IA) képletű vegyületek

X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	**Termelés (%)**	**O.p. (°C) vagy analízis**
H, Br, F, Cl, H	77	261
H, Br, F, Br, H	86	201
H, Me, F, Cl, H	93	156
F, Cl, F, Cl, F	47	155
H, Cl, Cl, Cl, H	69	208
Me, Cl, F, Cl, H	97	130
Cl, Cl, H, NO_2, H	60	analízis
Me, NO_2, H, F, H	81	98
H, Cl, H, Me, H	80	analízis
F, Br, F, Cl, H	88	161

X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	Termelés (%)	O.p. (°C) vagy analízis
F, Cl, H, Cl, F	70	150
F, CF_3, H, Cl, H	12	NMR
CF_3, Cl, H, H, H	97	NMR
Cl, OCF_3, H, Br, H	82	NMR
Cl, OCF_3, H, NO_2, H	50	NMR
Br, OCF_3, H, NO_2, H	66	NMR
F, H, H, Cl, H	75	NMR
Cl, H, H, CF_3, H	90	NMR
H, F, H, Br, H	69	NMR
NO_2, Cl, H, Me, H	82	175
H, F, H, OMe, H	38	83
3-(2-naftil)	87	162
3-(benzo[b]tien-4-il)	60	147

9. Példa

4-Klór-pirazolok

A) 3-(3,5-Dimetil-4-fluor-fenil)-4-klór-pirazol (1. számú vegyület)

Szobahőmérsékleten keverés közben 1,5 g hidrazin-hidrát 30 ml jégecettel készített hideg oldatát gyorsan hozzáadjuk 3,10 g, 0,0122 mól 1-(3,5-dimetil-4-fluor-fenil)-2-klór-3-dimetil--amino-2-propén-1-on 20 ml jégecettel készített szuszpenziójához. Szobahőmérsékleten 7 óra hosszat keverjük, majd a reakcióelegyet 200 ml vízbe öntjük. A keletkezett szilárd anyagot leszűrjük, vízzel mossuk, vákuumban szárítjuk foszfor-pentoxid jelenlétében, majd szilikagélen kromatográfiásan tisztítjuk, 70 %

heptán és 30 % etil-acetát elegyével eluálva. 2,09 g 3-(3,5--dimetil-4-fluor-fenil)-4-klór-pirazolt kapunk fehér szilárd anyag formájában, amely 144 °C-on olvad. Kitermelés: 76 %.

Hasonló eljárással a megfelelően szubsztituált 1H--pirazolból és egy másik reagensből kiindulva a kapjuk a 2. számú 3-(3,5-difluor-4-fluor-fenil)-4-klór-pirazolt.

B) 4-Klór-3-(3,5-diklór-fenil)-1H-pirazol (3. számú vegyület) (a WO 93/22287. számú szabadalmi bejelentés 9A példája):

Pirazolok halogénezése

2,3 g, 0,0152 mól 3-(3,5-diklór-fenil)-1H-pirazolt szobahőmérsékleten feloldunk és keverünk 300 ml diklór-metánban. 2,07 g, 0,016 mól N-klór-szukcinimidet adunk hozzá, és még 4 napig keverjük szobahőmérsékleten. A reakcióelegyet ezután bepároljuk, majd szilícium-dioxid oszlopon kromatografáljuk. Eluálószerként heptán és etil-acetát 70:30 arányú elegyét használjuk. Kitermelés: 1,4 g (57 %), olvadáspont: 192 °C 4-klór-3--(3,5-diklór-fenil)-1H-pirazolt kapunk.

Hasonló eljárással a megfelelően szubsztituált 1H--pirazolból és egy másik reagensből kiindulva kapjuk az (IB) képletű 4-klór-pirazol-származékokat (lásd a következő táblázatot).

(IB) képletű vegyületek

Vegyület száma	X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	Y	Kitermelés (%)	O.p. (°C) vagy analízis
4.	H, Br, F, Cl, H	Cl	84	169

Vegyület száma	X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	Y	Kitermelés (%)	O.p. (°C) vagy analízis
5.	H, Br, F, Br, H	Cl	88	169
6.	H, Me, F, Cl, H	Cl	69	174
7.	F, Cl, F, Cl, F	Cl	79	143
8.	H, Cl, Cl, Cl, H	Cl	61	208
9.	F, Cl, F, Cl, H	Cl	30	158
10.	Me, Cl, F, Cl, H	Cl	81	53
11.	Cl, Cl, H, NO_2, H	Cl	70	172
12.	Me, NO_2, H, F, H	Cl	55	126
13.	H, Cl, H, Me, H	Cl	85	175
40.	F, Br, F, Cl, H	Cl	92	167
41.	CF_3, Cl, H, H, H	Cl	68	78
42.	Cl, F, H, OMe, H	Cl	75	156
43.	H, F, H, OMe, H	Cl	45	127
44.	F, Me, F, Cl, H	Cl	20	119
45.	Cl, OCF_3, H, Br, H	Cl	56	109
46.	Cl, OCF_3, H, NO_2, H	Cl	44	132
47.	Br, OCF_3, H, NO_2, H	Cl	86	150
48.	H, F, H, Br, H	Cl	39	155
49.	F, H, H, Cl, H	Cl	19	116
50.	Cl, H, H, CF_3, H	Cl	71	110
51.	F, Cl, H, Cl, F	Cl	75	152
52.	NO_2, Cl, H, Me, H	Cl	55	172

Vegyület száma	X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	Y	Kitermelés (%)	O.p. (°C) vagy analízis
53.	3-(2-naftil)	Cl	37	140

C) 4-Klór-pirazolok (lásd a WO 93/22287. számú szabadalmi bejelentés 12. példáját)

a) Acetilezés

0,25 g, 0,005 mól 4-dimetil-amino-piridint és 4,25 g, 0,042 mól trietil-amint hozzáadunk 11 g, 0,046 mól 4-klór-3-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-il)-1H-pirazol 100 ml tetrahidrofurános oldatához (lásd a 91/12647. számú francia szabadalmi bejelentést). 3,6 g, 0,046 mól acetil-klorid 50 ml tetrahidrofurános oldatát hozzáadjuk cseppenként 0 °C-on ehhez az oldathoz. Még 3 óra hosszat keverjük szobahőmérsékleten, majd 300 ml vízbe öntjük és etil-acetáttal extraháljuk. A szerves fázist szárítjuk, vákuumban bepároljuk, a maradékot 50 ml heptánnal megőröljük, leszűrjük, szárítjuk. 12,8 g 1-acetil-4-klór-3-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-il)-pirazolt kapunk (14. számú vegyület), olvadáspont: 131 °C.

b) Nitrálás

6,3 g, 0,063 mól kálium-nitrátot kis részletekben 0 °C-on hozzáadunk 12,89 g 1-acetil-4-klór-3-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-il)-pirazol 21 ml 96 %-os kénsavval és 140 ml diklór-metánnal készített oldatához. A reakcióelegyet 3 óra hosszat 0 °C-on keverjük, majd 300 cm^3 jégre öntjük. A csapadékot szűréssel kinyerjük, vízzel mossuk, majd heptánnal mossuk és szárítjuk. 8,05 g 4-klór-3-(2,2-difluor-5-nitro-1,3-benzodioxol-4-

-il)-pirazolt kapunk, amely 180 °C-on olvad, 63 %-os termelés-sel (15. számú vegyület).

Hasonló eljárással a megfelelően szubsztituált 1H--pirazolból és egy másik reagensből kapjuk a fenti 4-klór--pirazol-származékokat (lásd a következő táblázatot).

Vegyület száma	X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	Y	Kitermelés (%)	O.p. (°C) vagy analízis
16.	F, Cl, H, NO_2, H	Cl	74	147
17.	F, Br, H, NO_2, H	Cl	34	154
18.	NO_2, Cl, H, Cl, H	Cl	55	173
54.	F, NO_2, H, Cl, H	Cl	46	177
55.	Cl, NO_2, H, CF_3, H	Cl	22	128
56.	NO_2, OMe, H, F, H	Cl	50	158

10. Példa

3-(2-Amino-fenil)-4-klór-pirazolok (lásd a WO 93/22287. számú szabadalmi bejelentés 14. példáját)

3-(2-Amino-3,5-diklór)-fenil-4-klór-pirazol (19. vegyület)

14,6 g, 0,05 mól 3-(2-nitro-3,5-diklór-fenil)-4-klór-pirazol 200 ml ecetsavval készített oldatát (lásd a 12b példát) 500 ml--es háromnyakú gömblombikba helyezzük. Az oldatot 50 °C-ra melegítjük és részletekben hozzáadunk 8,4 g, 0,15 mól vasport. A reakcióelegyet keverés közben 5 óra hosszat 70 °C-on tartjuk, majd lehűtjük és 800 ml vízbe öntjük, zsugorított üvegen keresztül leszűrjük, vízzel öblítjük, szárítjuk. Fehér szilárd anyagot

kapunk 90 %-os termeléssel, amely 300 °C-on bomlás közben olvad. A termék 3-(2-amino-3,5-diklór-fenil)-4-klór-pirazol.

Hasonló eljárással a megfelelően szubsztituált 4-klór--pirazolból kapjuk az (Ib) képletű 4-klór-pirazol-származékokat.

(IB) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	Y	Kitermelés (%)	O.p. (°C) vagy analízis
20.	NH_2, Cl, F, Cl, H	Cl	68	1600
21.	NH_2, Br, H, Br, H	Cl	47	169
22.	Cl, Cl, H, NH_2, H	Cl	69	150
23.	F, Cl, H, NH_2, H	Cl	90	145
24.	F, Br, H, NH_2, H	Cl	75	155
57.	NH_2, Cl, H, Cl, F	Cl	85	150
58.	NO_2, Cl, H, NH_2, H	Cl	26	198

11. Példa

4-Klór-pirazolok (lásd a WO 93/22287. számú szabadalmi bejelentés 15. példáját)

3-(2-Metil-tio-3,5-diklór-fenil)-4-klór-pirazol (25. számú vegyület)

Ezt a vegyületet 3-(2-amino-3,5-diklór-fenil)-4-klór-pirazol diazotálásával állítjuk elő, valamint az irodalomban leírt módon dimetil-diszulfidos reagáltatással. Kitermelés: 30 %; szirup.

A megfelelően szubsztituált diazónium-sóból kiindulva és megfelelő reagenssel reagáltatva kapjuk az (IB) képletű 3-fenil--4-klór- vagy -bróm-pirazolokat, lásd a következő táblázatot.

(IB) képletű vegyületek

Vegyület száma	X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	Y	Kitermelés (%)	O.p. (°C) vagy analízis
26.	F*, Cl, H, Cl, H	Cl	75	180
27.	F*, Cl, H, Br, H	Cl	74	175
28.	F*, Br, H, Br, H	Cl	70	170
29.	F*, Br, H, Cl, H	Cl	63	176
59.	F, Br, H, Cl*, H	Cl	64	176
60.	F, Me, H, Cl*, H	Cl	57	136

12. Példa

3-(2-Nitro-fenil)-4-klór-pirazolok

3-(2-Nitro-3,5-diklór-4-fluor-fenil)-4-klór-pirazol (30. számú vegyület)

0,43 ml, 0,0104 mól 100 %-os füstölő salétromsavat hozzácsepegtetünk jeges fürdőn +5 °C-ra hűtött 2,50 g, 0,00943 mól 3-(3,5-diklór-4-fluor-fenil)-4-klór-pirazol (lásd a WO 93/22287. számú szabadalmi bejelentésben a 266. vegyületet), 25 ml 100 %-os kénsavval készített oldatához. A reakcióelegyet hideg állapotban 20 percig keverjük, majd szobahőmérsékleten 1 órát keverjük, végül 150 g jégre öntjük. A keletkezett csapadékot 150 ml etil-acetáttal extraháljuk. A kapott oldatot 100 ml vízzel, 100 ml telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal és 100 ml vízzel mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk. 2,78 g 3-(2-nitro-3,5-diklór-4-fluor-fenil)-4-

-klór-pirazolt kapunk fehér szilárd anyag formájában, amely 196,4 °C-on olvad (termelés: 95 %).

Hasonló eljárással a megfelelően szubsztituált 4-klór--pirazolból kapjuk az (IB) 3-(2-nitro-fenil)-4-klór-pirazol--származékokat, melyek a következő táblázatban szerepelnek.

(IB) képletű vegyületek

Vegyület száma	X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	Y	Kitermelés (%)	O.p. (°C) vagy analízis
31.	NO_2, Br, H, Br, H	Cl	25	196
32.	NO_2, Br, F, Br, H	Cl	73	221
33.	NO_2, Me, F, Cl, H	Cl	19	214
34.	NO_2, Cl, F, Me, H	Cl	20	205
61.	NO_2, Me, H, Br, H	Cl	13	184

13. Példa

3-(5-Fluor-fenil)-4-klór-pirazolok

3-(2,3-Diklór-5-fluor-fenil)-4-klór-pirazol (35. vegyület)

3-(5-amino-2,3-diklór-fenil)-4-klór-pirazol diazónium tetrafluor-borátját kapjuk úgy, hogy nátrium-nitrit (0,0021 mól) vizes oldatát visszük cseppenként 0 °C-on 0,002 mól 3-(5-amino-2,3--diklór-fenil)-4-klór-pirazol és 5 ml tetrafluor-bórsav 50 %-os vizes oldatába. A reakcióelegyet 0 °C-on 1 órát keverjük, majd 50 ml vízbe és jégbe öntjük. A kapott csapadékot vákuumban gyor-

san szárítjuk, majd száraz állapotban 145 °C-on termálisan elbontjuk. Hűtés után a reakcióelegyet diklór-metánban felvesszük, szilikagélen kromatográfiásan tisztítjuk, etil-acetát és heptán 25:75 arányú elegyével eluáljuk. Kitermelés: 19 %, olvadáspont: 122 °C.

Hasonló eljárással a megfelelően szubsztituált 4-klór-pirazolból kiindulva kapjuk a 36. számú 3-(3-klór-2,5-difluor-fenil)-4-klór-pirazolt. Kitermelés: 17 %, olvadáspont: 150 °C.

14. Példa

3-(3-Klór-5-hidroxi-fenil)-4-klór-pirazol (A referencia származék)

1000 ml-es háromnyakú gömblombikba a WO 93/22287. számú szabadalmi bejelentés 9. példája szerinti 49,5 g, 2 mól 4-klór-3-(3,5-diklór-fenil)-pirazolt hozzáadjuk 500 ml N-metil-pirrolidonhoz. 43,2 g, 0,8 mól nátrium-metilátot adunk hozzá, és az elegyet 50 óra hosszat 140 °C-on melegítjük. Hűtés után a reakcióelegyet 500 ml vízbe öntjük, megsavanyítjuk, majd etil-acetáttal extraháljuk. A szerves fázist szárítjuk, vákuumban bepároljuk, a maradékot kromatográfiásan szilikagél oszlopon tisztítjuk. Eluálószerként heptán és etil-acetát 60:40 arányú elegyét használjuk. 28 g, (0,12 mól, 61 %) 4-klór-3-(3-klűr-5-hidroxi-fenil)-pirazolt kapunk, olvadáspont: 222 °C.

15. Példa

3-(3-Klór-5-fluor-fenil)-4-klór-pirazol (37. számú vegyület)

Egy 500 ml-es háromnyakú lombikba 0 °C-on a WO 93/22287. számú szabadalmi leírás 14. példájában leírt 4-klór-3-(3-amino-5-klór-fenil)-pirazolt adunk 150 ml, 1,20 mól 50 %-

-os vizes fluor-bórsavhoz. 5,7 g, 0,826 mól nátrium-nitritet 10 ml vízben feloldva hozzácsepegtetünk, miközben a hőmérsékletet 0 - 5 °C-on tartjuk. Még egy órát keverjük szobahőmérsékleten, a kapott szilárd anyagot leszűrjük zsugorított üvegszűrőn, vízzel, majd pentánnal mossuk. A száraz anyag 150 °C-on bomlik barna olajat adva, amelyet izopropanolban melegített állapotban felveszünk. Szilikagél oszlopon kromatografáljuk, eluálószerként heptán és etil-acetát 70:30 arányú elegyét használjuk. 7,9 g, 0,0342 mól 4-klór-3-(3-klór-5-fluor-fenil)-pirazolt kapunk, kitermelés: 45,6 %, olvadáspont: 150 °C.

16. Példa

N-szubsztituált pirazolok (a WO 93/22287. számú szabadalmi bejelentés 19D. példája szerint)

1-Acetoxi-metil-4-klór-3-(3,5-diklór-fenil)-pirazol (38. számú vegyület)

0,15 ml 1,8-diazabiciklo[5.4.0]undecén-7-ént hozzáadunk szobahőmérsékleten 2,55 g, 0,01 mól 4-klór-3-(3,5-diklór-fenil)--pirazol és 0,90 g, 0,030 mól paraformaldehid 70 ml tetrahidrofurános oldatához. A reakcióelegyet 4 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük, hozzácsepegtetünk 0 °C-on 1,20 g, 0,015 mól acetil-kloridot 10 ml tetrahidrofuránban oldva, és még 6 óra hosszat keverjük szobahőmérsékleten. A reakcióelegyet szárazra pároljuk, a maradékot 15 ml heptánban felvesszük, majd szárítjuk. 3,05 g 1-acetoxi-metil-4-klór-3-(3,5-diklór-fenil)-pirazolt kapunk, olvadáspont: 95 °C.

Hasonló eljárással szubsztituált 1H-4-klór-pirazolból kiindulva kapjuk az alábbi (I) képletű származékokat.

(I) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	Y	Z	Kitermelés (%)	O.p. (°C) vagy analízis
39.	NO_2, Cl, F, Cl, H	Cl	CH_2OAc	97	100
40.	F, Cl, H, Cl, H	Cl	CH_2OAc	95	90

17. Példa

4-Klór-3-(5-klór-3-ciano-2-fluor-fenil)-pirazol (62. számú vegyület)

0,45 g, 0,0014 mól 3-(3-bróm-5-klór-2-fluor-fenil)-4-klór--pirazolt és 0,14 g, 0,0015 mól réz-cianidot 10 ml dimetil-formamidban feloldunk, és az elegyet 8 óra hosszat melegítjük 180 °C-on. Lehűtjük szobahőmérsékletre, majd 50 ml 14 %-os ammónium-hidroxid-oldatba öntjük, majd 2 x 50 ml etil-acetáttal extraháljuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk. Az olajos maradékot vízmentes szilícium-dioxid oszlopon tisztítjuk. 30 % etil-acetátot tartalmazó heptánnal eluálva 0,1 g sárga szilárd anyagot kapunk (olvadáspont: 128 °C, kitermelés: 28 %).

18. Példa

4-Klór-1-(4-metil-fenil-szulfonil)-pirazol (63. számú vegyület)

34 g, 0,5 mól pirazolt feloldunk 350 ml diklór-metánban 10 °C-on, és hozzácsepegtetünk 77,6 g, 0,575 mól szulfuril-kloridot 150 ml diklór-metánban oldva. Az adagolás befejezése után az

elegyet 18 óra hosszat melegítjük visszafolyató hűtő alatt, a diklór-metánt vákuumban eltávolítjuk, a maradékot 200 ml piridinben szuszpendáljuk és részletekben hozzáadunk 95,33 g, 0,5 mól para-toluol-szulfonil-kloridot. Ezt az elegyet visszafolyatásig melegítjük, szobahőmérsékletre hagyjuk lehűlni, az elegyet jeges fürdőn hűtjük és 800 ml vizet adunk hozzá intenzív keverés közben. 1 óra múlva szilárd anyag keletkezik, amelyet leszűrünk, vízzel mosunk, etanolból átkristályosítunk és 102 g 4-klór-1-(4-metil-fenil-szulfonil)-pirazolt kapunk fehér por formájában 80 %-os termeléssel. Olvadáspont: 96-97 °C.

19. Példa

4-Klór-5-(3-fluor-fenil)-1-(4-metil-fenil-szulfonil)-pirazol (64. számú vegyület)

2,4 g, 0,0093 mól 4-klór-1-(metil-fenil-szulfonil)-pirazolt feloldunk 20 ml tetrahidrofuránban és argonban lehűtjük -78 °C-ra. Hozzácsepegtetünk 10 perc alatt 3,92 ml, 0,0098 mól 2,5 moláros n-butil-líitum oldatot, és az elegyet -78 °C-on 1,25 óra hosszat keverjük. Hozzácsepegtetünk 10 perc alatt 10 ml, 0,01 mól cink-kloridot tetrahidrofuránban oldva, és az elegyet -78 °C-on keverjük fél óra hosszat, majd szobahőmérsékleten 2 órát. Ezután hozzáadunk 0,35 g, 0,0003 mól tetrakisz-(trifenil-foszfin)-palládiumot ($Pd(PPh_3)_4$, majd 1,4 g, 0,0062 mól 3-fluor-jód-benzolt 15 ml tetrahidrofuránban oldva. Az elegyet ezután 18 óra hosszat visszafolyató hűtő alatt melegítjük, hagyjuk lehűlni szobahőmérsékletre, 50 ml EDTA oldattal hígítjuk majd 3 x 50 ml éterrel extraháljuk. A szerves extraktumot vízzel mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk, leszűrjük, bepároljuk, 4,1 g sárga olajat kapunk. Vízmentes szilícium-dioxid oszlopon tisztít-

juk, 10 % etil-acetátot tartalmazó heptánnal eluálva 1,05 g 4--klór-5-(3-fluor-fenil)-1-(4-metil-fenil-szulfonil)-pirazolt kapunk 48 %-os termeléssel, olvadáspont: 110-111 °C.

A fenti eljárással 4-klór-1-(metil-fenil-szulfonil)-pirazolból és megfelelő reagensből kapjuk az alábbi (IV) általános képletű vegyületeket.

(IV) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	R	Kitermelés (%)	O.p. (°C)
65.	benzo[b]tien-4-il	56	133
66.	2-karbometoxi--benzo[b]tien-4-il	69	170
67.	benzo[b]furán-4-il	67	102

A megfelelő intermediereket a következő eljárásokkal kapjuk:

a) 2-Karbometoxi-4-jód-benzo[b]tiofén

30,0 g, 0,012 mól 2-fluor-6-jód-benzaldehidet szobahőmérsékleten argon atmoszférában 150 ml vízmentes dimetil--szulfoxidban oldunk. 1 perc alatt hozzácsepegtetünk 14,05 g, 0,0119 mól metil-tio-glikolátot, majd 25,85 g, 0,255 mól trietil--amint. Az elegyet 2 óra hosszat melegítjük 60 °C-on, lehűtjük szobahőmérsékletre és keverés közben 1,000 ml víz és jég elegyébe öntjük. A sárga csapadékot szűréssel kinyerjük, levegőn szárítjuk, 300 ml metanolban szuszpendáljuk, 10 percig melegítjük visszafolyató hűtő alatt. Az oldatot lehűtjük 0 °C-ra, majd a

csapadékot leszűrjük, vákuumban szárítva 30,2 g 2--karbometoxi-4-jód-benzo[b]tiofént kapunk krémszínű szilárd anyag formájában 79 %-os termeléssel. Olvadáspont: 123-124 °C.

b) 2-Karbometoxi-4-jód-benzo[b]furán

4,36 g, 0,0109 mól 60 %-os olajos diszperzió formájában nátrium-hidridet 100 ml tetrahidrofuránban szuszpendálunk argon atmoszférában. A reakcióelegyet 5-10 °C-ra hűtjük, jéghideg vízfürdőn 10,3 g, 0,115 mól metil-tio-glikolát 50 ml tetrahidrofurános oldatát csepegtetjük hozzá 30 perc alatt. Az elegyet 5 percig ezen a hőmérsékleten keverjük, majd 30 perc alatt hozzácsepegtetünk 21 g, 0,084 mól 2-fluor-6-jód-benzaldehidet 50 ml tetrahidrofuránban oldva. A reakcióelegy hőmérséklete spontán 40 °C-ra emelkedik. Még 1 órát keverjük szobahőmérsékleten, és a reakcióelegyet 2 ml metanollal és 50 ml vízzel kezeljük, majd csökkentett nyomáson bepároljuk. A szilárd maradékot vízzel mossuk, hideg állapotban metanollal megőröljük, csökkentett nyomáson szárítjuk. 14,3 g fehér szilárd anyagot kapunk 45 %-os termeléssel. Olvadáspont: 141-143 °C.

c) 2-Karboxi-4-jód-benzo[b]tiofén

5,8 ml 10 mólos vizes nátrium-hidroxid-oldatot 17,0 g, 0,053 mól 2-karbometoxi-4-jód-benzo[b]tiofén 150 ml etanolos elegyéhez adjuk. Az elegyet visszafolyató hűtő alatt melegítjük 1 óra hosszat, majd csökkentett nyomáson szárazra pároljuk. A maradékot feloldjuk 300 ml vízben és 100 ml etil-acetáttal mossuk. A vizes fázist 36 %-os sósavval pH 1-re savanyítjuk. A csapadékot leszűrjük, vízzel mossuk, diizopropil-éterrel is mossuk, majd csökkentett nyomáson szárítjuk 70 °C-on, és így 15 g

fehér szilárd anyagot kapunk, amely 260 °C-on olvad. Kitermelés: 93 %.

d) 4-Jód-benzo[b]tiofén

4,3 g báriummal szennyezett réz-kromitot 70 ml kinolinban szuszpendálunk, az elegyet 200 °C-ra melegítjük. 13,0 g, 0,043 mól 2-karboxi-4-jód-benzo[b]tiofént adunk hozzá részletekben. A gázfejlődés megszűnése után körülbelül 15 perc múlva a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtjük és 100 ml 36 %-os sósav-jég elegyébe öntjük, Celiten keresztül leszűrjük. A Celitet 200 ml vízzel és 100 ml etil-acetáttal öblítjük. A szűrletet 2 x 150 ml etil-acetáttal ismét extraháljuk, 400 ml vízzel mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk. Csökkentett nyomáson bepároljuk, 11,65 g barna olajat kapunk. Szilícium-dioxid oszlopon tisztítjuk, tiszta heptánnal eluáljuk Ily módon 9,6 g sárga szilárd anyagot kapunk 86 %-os termeléssel. Olvadáspont: 37-39 °C.

20. Példa

4-Klór-3-(benzo[b]tien-4-il)-pirazol (68. számú vegyület)

3,3 g, 0,00844 mól 5-(benzo[b]tien-4-il)-4-klór-1-(4-metil-fenil-szulfonil)-pirazolt 25 ml dimetil-formamidban oldunk, és az elegyet 18 óra hosszat 110 °C-on melegítjük. Lehűtjük szobahőmérsékletre, majd jégre öntjük keverés közben, és így olajos terméket kapunk, melyet utóbbit 2 x 50 ml etil-acetát extraháljuk, 3 x 100 ml vízzel mossuk, szárítjuk. Vízmentes szilícium-dioxid oszlopon 20 % etil-acetátot tartalmazó heptánnal eluálva 1,4 g sárga szilárd anyagot kapunk őrlés után 70 %-os termeléssel, olvadáspont: 123 °C.

A fenti eljárással megfelelő reagensből 4-klór-3--(benzo[b]furán-4-il)-pirazolt kapunk 64 %-os termeléssel. Olvadáspont: 122 °C (69. vegyület).

21. Példa

4-Klór-3-(5-klór-2-fluor-3-fenil-tiofenil)-pirazol (70. számú vegyület)

1,100 g, 0,035 mól 3-(3-bróm-5-klór-2-fluor-fenil)-pirazolt 20 ml tetrahidrofuránban oldunk, argonban -78 °C-ra lehűtünk. Hozzácsepegtetünk 10 perc alatt 5,5 ml, 0,088 mól 1,6 moláros n-butil-lítiumot, és az elegyet -78 °C-on fél órát keverjük. Ezután 1,53 g, 0,007 mól difenil-diszulfidot cseppenként feloldunk 10 ml tetrahidrofuránban, és az elegyet 1 órát -78 °C-on, majd a következő napon szobahőmérsékleten keverjük. Hozzáadunk 100 ml vizet és 2x50 ml etil-acetáttal extraháljuk, magnézium--szulfát felett szárítjuk, vákuumban bepárolva olajos maradékot kapunk. Ezt vízmentes szilícium-dioxid oszlopon tisztítjuk, 30 % etil-acetátot tartalmazó heptánnal eluálva 0,45 g 4-klór-3-(5--klór-2-fluor-3-fenil-tiofenil)-pirazolt kapunk 38 %-os termeléssel (^{1}H és ^{13}C NMR).

A fenti eljárással 4-klór-3-(3-bróm-5-klór-2-fluor-fenil)--pirazolból és megfelelő reagensből kiindulva az (I) általános képletű vegyületeket kapjuk. Lásd az alábbi táblázatot, ahol a bevezetett szubsztituenseket *-gal jelöljük.

(I) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	Y	Kitermelés (%)	O.p. (°C) vagy analízis
71.	F, CO_2H^*, H, Cl, H	Cl	37	184
72.	F, CHO^*, H, Cl, H	Cl	26	NMR
73.	F, CO_2Et^*, H, Cl, H	Cl	51	100

22. Példa

4-Klór-3-(3,5-diklór-fenil)-pirazol és réz-klorid fémkomplexe (74. számú vegyület)

1,70 g, 0,071 mól réz-klorid-dihidrátot 10 ml vízmentes etanolban oldunk, és 1 ml orto-hangyasav-trietil-észtert adunk hozzá. Az elegyet fél órán át keverjük szobahőmérsékleten, és 4,95 g, 0,02 mól 4-klór-3-(3,5-diklór-fenil)-pirazolt 10 ml vízmentes etanolban oldva adunk hozzá. Ezt az elegyet fél órán át keverjük szobahőmérsékleten a következő napig. A csapadékot leszűrjük, etil-éterrel mossuk, csökkentett nyomáson szárítjuk. 11,8 g halványzöld szilárd anyagot kapunk kvantitatív termeléssel. Olvadáspont: 288 °C (bomlás közben).

A fenti eljárással a megfelelő pirazolból és fémsóból kiindulva az I -- L^- M^+ -- I képletű vegyületeket kapjuk, lásd az alábbi táblázatban, kvantitatív termeléssel.

A vegyület száma	X_1, X_2, X_3, X_4, X_5	M^+	L^-	Szín	O.p. (°C)
75.	H, Cl, H, Cl, H	Cu	Br	zöldes	264 (bomlik)
76.	H, Cl, H, Cl, H	Cu	NO_3		190 (bomlik)
77.	H, Cl, H, Cl, H	Zn	Cl	fehér	195 (bomlik)
78.	H, Cl, H, Cl, H	Zn	AcO	fehér	> 300
79.	H, Cl, H, Cl, H	Ni	Cl	krém-színű	> 300
80.	NO_2, Cl, F, Cl, H	Cu	Cl	kék	255 (bomlik)
81.	F, Cl, H, Cl, H	Cu	Cl	zöld	287 (bomlik)

További (I) általános képletű vegyületeket, amelyek a 0 538 156. számú európai szabadalmi bejelentésből ismertek, szintén vizsgáltunk:

82. számú vegyület: 4-klór-3-(2',2'-difluor-1',3'-benzodioxolil)--pirazol (a 0 538 156. számú európai szabadalmi bejelentés szerinti 25. sz. vegyület)

83. számú vegyület: 4-klór-3-(2,3-diklór-fenil)-pirazol (a 0 538 156. számú európai szabadalmi bejelentés szerinti 12. sz. vegyület)

84. számú vegyület: 4-klór-3-(2-nitro-3-klór-fenil)-pirazol (a 0 538 156. számú európai szabadalmi bejelentés szerinti 120. sz. vegyület)

A jelen találmány kiterjed a haszonnövények gombabetegségeinek kezelésére is, amely abból áll, hogy az (I) általános képletű vegyületet, sóját, fémkomplexét vagy N-oxidját hatásos dózisban visszük fel ezen növények szaporítóanyagára. Hatékony dózis az a mennyiség, amely elegendő ahhoz, hogy a ha-

szonnövényeken lévő gombákat elpusztítsa vagy szabályozza. A használt dózisok tág határokon belül változhatnak, az irtandó gomba a haszonnövény típusa, a klímaviszonyok és a használt vegyület függvényében.

A gyakorlatban a vegyületeket 0,1 - 500 g hatóanyag/100 kg mag, előnyösen 1 - 400 g/100 kg mag dózisban alkalmazzuk.

A gombabetegségek fitopatogén gombák által okozott betegségek, különösen az Oomycetes, Ascomycetes és Basidiomycetes családjához tartozó gombák által okozott betegségekről van szó.

A találmány szerinti vegyülettel a következő haszonnövények részesíthetők fungicid kezelésben: rizs, cereáliák, különösen búza és árpa, valamint zöldségek. A találmány szerinti vegyülettel előnyösen rizst részesíthetünk fungicid kezelésben.

23. Példa

Magok fertőtlenítésének in vivo vizsgálata

Kétféle protokollt használunk attól függően, hogy természetesen fertőzött magvakról (Drechslera graminea/Drechslera teres árpa) vagy mesterségesen fertőzött magvakról (Cochliobolus sativus/Fusarium culmorum/Fusarium nivale/Septoria nodorum) van szó.

30 g magot egy HEGE-féle üstben kezelünk a találmány szerinti hatóanyagokkal vizes szuszpenzió koncentrátum formájában 1,5 liter/100 kg koncentrációban. 7 x 7 x 8 cm-es cserepekbe 30 magot vetünk el tőzeg/tufa elegyet tartalmazó cserepekbe és 3 cserepet készítünk el kezelésenként. Egy szennyezett kezeletlen kontrollt és egy nem szennyezett kontrollt a mesterséges szennyeződések esetében hasonló körülmények

között vetünk be. A mesterséges szennyeződés esetében a kezelt egészséges magvakat elvetjük, és spóra szuszpenziót alkalmazunk cserepenként 10 ml vizes szuszpenzió bázisra. A szuszpenzió koncentrációja a vizsgált patogén függvényében a következőképpen változik:

Patogén	Haszonnövény	Spórák száma
Cochliobolus sativus	árpa	200 000
Fusarium culmorum/ Fusarium nivale	búza, árpa	400 000
Septoria nodorum	búza	250 000

A cserepeket egy szabályozott környezeti szekrénybe helyezzük 5 °C-on, és telített relatív nedvességtartalom mellett tartjuk egy ideig, amely a végzett teszttől függ, azaz 3 hétig Drechslera graminea/Drechslera teres esetében és Cochliobolus sativus esetében és 2 hétig Fusarium culmorum/Fusarium nivale/Septoria nodorum esetében.

Ezután a cserepeket átvisszük egy 10 °C-os szabályozott környezetű szekrénybe (fotoperiódus: 8 óra nappal és 16 óra éjjel), 80 %-os relatív nedvességtartalom mellett, ameddig a tünetek megnyilvánulnak.

A kiértékelést vizuálisan végezzük a szennyezett kezeletlen kontrollal összevetve.

Ilyen körülmények között jó védőhatás figyelhető meg legalább 75 %-os vagy teljes 100 g/q dózisnál:

- Drechslera gramineán: a következő származékokkal: 3, 4, 5, 7, 10, 18, 26, 30, 68, 69;

- Drechslera teresen: a következő származékokkal: 3, 26, 30, 82, 893, 84;

- Cochliobolus sativuson: a következő származékokkal: 3, 26, 30;

- Fusarium culmorumon: a következő származékokkal: 3, 26, 30, 82, 83, 84;

- Fusarium nivalen: a következő származékokkal: 1, 3, 4, 7, 8, 9, 12, 20, 26, 27, 28, 30, 37, 82, 83, 84;

- Septoria nodorumon: a következő származékokkal: 3, 26, 30, 82, 83, 84.

A jelen találmány kiterjed a gombabetegségben szenvedő vagy annak kitett haszonnövények kezelésére is oly módon, hogy egy új (I) általános képletű vegyület hatásos dózisát viszszük fel ezen növények föld feletti részeire. A hatékony dózis az a mennyiség, amely a haszonnövényeken jelenlévő gombák elpusztításához vagy szabályzásához elegendő. A dózisok tág határokon belül változhatnak attól függően, hogy milyen gombáról van szó, milyen a haszonnövény, milyenek a klímaviszonyok, és a használt vegyület.

A gyakorlatban a vegyületeket előnyösen 0,002 - 5 kg/ha, előnyösen 0,005 - 1 kg/ha dózisban alkalmazzuk.

24. Példa

In vivo teszt Botrytis cinereának kitett paradicsomlevélen (érzékeny törzsek és benzimidazolokkal szemben rezisztens törzsek):

A tesztvegyületet tartalmazó következő összetételű vizes szuszpenziót állítjuk elő finom őrléssel:

- hatóanyag: 60 mg

- Tween 80 felületaktív anyag (polioxietilénezett szorbitán származék oleátja) vízzel 10 %-osra hígítva: 0,3 ml

- az elegyet vízzel 60 ml-re töltjük fel.

Ezt a vizes szuszpenziót ezután vízzel hígítva kapjuk a hatóanyag kívánt koncentrációját.

Marmande fajtájú 30 napos paradicsomot termesztünk melegházban, és ezeket a fent definiált vizes szuszpenziókkal a tesztvegyület különböző koncentrációt alkalmazva bepermetezzük. A 24. óra végén a leveleket levágjuk, 14 cm átmérőjű Petri-csészébe helyezzük, melynek alját előzőleg nedves szűrőpapírral kibéleltük (csészénként 10 levél).

Az oltóanyagot ezután egy fecskendő segítségével alkalmazzuk. Levelenként három cseppet helyezünk rá a Botrytis cinerea spóraszuszpenzióból, amely benzimidazol-érzékeny vagy benzimidazol-rezisztens, és amelyet 15 napos tenyészetből nyerünk, majd cm^3-enként 150 000 egységben szuszpendáljuk. A szennyezés után 6 nappal nyomon követjük és összevetjük a kezeletlen kontrollal.

Ilyen körülmények között legalább 75 %-os jó hatást vagy teljes védelmet figyelünk meg 1 g/liter dózisnál a következő vegyületek esetében: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 19, 20, 21, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 62, 68, 70, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81 benzimidazol-érzékeny Botrytisen.

25. Példa

In vivo teszt a rizs piriculariosis-áért felelős Pyricularia oryzae-val

A tesztvegyület vizes szuszpenziójának összetétele a következő:

- 60 mg hatóanyag,

- Tween 80 felületaktív anyag (plioxietilénezett szorbitán oleát), amelyet vízzel 10 %-osra hígítunk: 0,3 ml

- az elegyet 60 ml-re egészítjük ki vízzel.

Az elegyet finoman megőröljük, és a vizes szuszpenziót vízzel hígítva kapjuk a hatóanyag kívánt koncentrációját.

A rizst tőzeggel és tufával dúsított 50:50 arányú elegyet tartalmazó cserepekbe vetjük el, és 10 cm magas állapotban kezeljük a vizes szuszpenzió permetezésével.

A 24. óra végén a Pyricularia orazye spórák vizes szuszpenzióját, melyet 15-napos tenyészetből kapunk, 100 000 egységben szuszpendáljuk 1 cm^3-re, és így a levelekre visszük fel.

A rizspalántákat 24 órán át 25 °C-os, 100 %-os relatív nedvességtartalmú inkubátorba helyezzük, majd ugyanilyen körülmények között 5 napig megfigyelő cellába tesszük.

A fertőzés után 6 nappal történik a leolvasás. Ilyen körülmények között legalább 75 %-os jó hatást vagy teljes védőhatást figyelünk meg 1 g/liter dózisnál a következő vegyületek esetében: 1, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 17, 19, 20, 21, 23, 24, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 68, 70, 80, 81.

26. Példa

Plasmospara viticola-n végzett in vivo teszt

Az alábbi összetételű tesztvegyület vizes szuszpenzióját finomőrléssel állítjuk elő:

- hatóanyag: 60 mg

- Tween 80 felületaktív anyag (polioxietilénezett szorbitán származék oleátja) vízzel 10 %-os hígítva: 0,3 ml

- az elegyet vízzel 60 ml-re töltjük fel.

A vizes szuszpenziót vízzel hígítjuk, így kapjuk a hatóanyag kívánt koncentrációját.

Chardonnay fajtájú szőlő dugványokat (Vitis vinifera) termesztünk cserepekben. Amikor a cserepek 2 hónaposak (8-10 leveles állapot, 10-15 cm magasság), akkor bepermetezzük a növényeket a fenti vizes szuszpenzióval.

A kontrollként használt növényeket a hatóanyagot nem tartalmazó vizes oldattal kezeljük. Szárítás után 24 óra múlva minden növényt befertőzünk úgy, hogy bepermetezzük Plasmospara viticola spórák vizes szuszpenziójával, melyet egy 7-napos tenyészetből kapunk, majd 100 000 egység/cm^3 arányban szuszpendáljuk.

A fertőzött növényeket ezután 2 napig inkubáljuk egy nedvességgel telített atmoszférában, majd 5 napig 20-22 °C-on 90--100 %-os relatív nedvességtartalom mellett.

A fertőzés után 7 nappal történik a leolvasás a kontroll növényekkel összevetve.

Ilyen körülmények között jó, legalább 75 %-os vagy teljes hatást figyelünk meg 1 g/l dózisnál a következő vegyületek esetében: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 13, 16, 20, 21, 23, 24, 26, 27, 30, 31, 35, 33, 36, 37, 39, 40, 62, 68, 70, 72, 73, 74, 77, 78, 79, 80, 81.

27. Példa

In vivo teszt Puccinia recondita-n (Búza rozsda)

A következő összetételű tesztvegyület vizes szuszpenzióját finomőrléssel állítjuk elő:

- hatóanyag: 60 mg

- Tween 80 felületaktív anyag (polioxietilénezett szorbitán származék oleátja) vízzel 10 %-os hígítva: 0,3 ml

- az elegyet vízzel 60 ml-re töltjük fel, így kapjuk az 1 g/liter tartalmú szuszpenzió/oldatot.

Ezt a vizes szuszpenziót adott esetben vízzel hígítva kapjuk a kívánt koncentrációjú hatóanyagot.

Cserepekbe búzát vetünk, 50-50

arányban, és ezeket 10 cm magas állapotban bepermetezzük a fenti szuszpenzióval.

A kontrollként használt növényeket a hatóanyagot nem tartalmazó vizes oldattal kezeljük mint kontrollt.

A 24 óra után 100 000 spóra/cm^3 spóra szuszpenziót permetezünk a búzára, ezt a szuszpenziót a fertőzött növényekből kapjuk. Ezután a búzát 24 órára inkubálós cellába helyezzük, 20 °C-on és 100 % relatív nedvességtartalom mellett, majd 7-14 napig 60 % relatív nedvességtartalom mellett. A növények állapotát a fertőzés utáni 8. és 15. nap között figyeljük meg úgy, hogy összevetjük a kezeletlen kontrollal.

Ilyen körülmények között jó, legalább 75 %-os vagy teljes védőhatást figyelünk meg 1 g/liter dózisnál a következő vegyületek esetében: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 20, 21, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 33, 35, 37, 40.

A találmány kiterjed készítményekre is, amelyeket fungicidként lehet használni, és amelyek hatóanyagként egy vagy több (I) általános képletű fent leírt vegyületet tartalmaznak összekeverve szilárd vagy folyékony hordozóval, melyek mezőgazdaságilag elfogadhatóak, és felületaktív anyagokkal, melyek szintén elfogadhatóak mezőgazdaságilag.

A standard inert hordozókat és felületaktív anyagokat különösen használhatjuk.

Ezek a készítmények más hatóanyagot is tartalmazhatnak, például védő kolloidot, ragasztót, sűrítőszert, tixotróp szert, penetrálószert, stabilizáló, szekvesztrálószert, stb. Még általánosabban a találmány szerinti készítményeket valamennyi szilárd vagy folyékony adalékkal összekeverhetjük, amelyek a szokásos formálási technológiának megfelelnek.

Általánosságban a találmány szerinti készítmények 0,05 - 95 tömeg% találmány szerinti vegyületet, azaz hatóanyagot tartalmaznak egy vagy több szilárd vagy folyékony hordozóval és adott esetben egy vagy több felületaktív anyaggal együtt.

A "hordozó" kifejezés a találmány szerinti leírásban természetes vagy szintetikus, szerves vagy szervetlen anyagot jelent, amellyel a vegyületet összekeverve megkönnyíthetjük az alkalmazást a talajra, a növényre vagy a magvakra. Minthogy ez a hordozó általában inert, mezőgazdaságilag elfogadható kell legyen, különösen a kezelendő növényen. A hordozó lehet szilárd (agyag, természetes vagy szintetikus szilikátok, szilícium-dioxid, gyanta, viasz, szilárd trágya, stb.), vagy folyékony (víz, alkoholok, különösen butanol, stb.).

A felületaktív anyag lehet emulgeáló, diszpergáló vagy nedvesítőszer, amely lehet ionos vagy nemionos típusú, vagy ezen felületaktív anyagok elegye. Megemlíthető, hogy használhatunk még poliakrilsav-sókat, ligninszulfonsav-sókat, fenolszulfon- vagy naftalinszulfonsav-sókat, etilén-oxid és zsíralkoholok vagy zsírsavak vagy zsír-aminok polikondenzátumait, szubsztituált fenolokat, különösen alkil-fenolokat vagy aril-fenolokat, szulfoszukcinsav-észterek sóit,

taurin-származékokat, különösen alkil-taurátokat, alkoholok vagy fenolok polioxietilénezett foszforésztereit, zsírsavak és poliolok észtereit, és a fenti vegyületek szulfátját, szulfonátját és foszfátját tartalmazó származékokat. Általában lényeges, hogy legalább egy felületaktív anyag legyen jelen, ha az anyag és/vagy az inert hordozó oldhatatlan vízben, és ha az oldószer az alkalmazásnál víz.

A találmány szerinti mezőgazdasági felhasználású készítmények tehát tartalmazhatják a találmány szerinti hatóanyagokat tág határokon belül, 0,05 és 95 tömeg%-ban. A felületaktív anyag tartalma előnyösen 5 - 40 tömeg% közötti.

A találmány szerinti készítmények önmagukban elég változó szilárd vagy folyékony formában állíthatók elő.

A találmány szerinti szilárd formák közül említhetők meg a porozó porok (hatóanyag-tartalmuk legfeljebb 100 %), szemcsék, különösen azok, amelyeket extrudálással, préseléssel, a granulált hordozó impregnálásával vagy egy porból történő granulálással állítunk elő (a vegyület tartalma ezen granulátumokban 0,5 - 80 %), és a tabletták lehetnek pezsgőtabletták.

Az (I) általános képletű vegyületeket használhatjuk porozószerek formájában is; egy 50 g hatóanyagot és 950 g talkumot tartalmazó készítményt is használhatunk, továbbá használhatunk 20 g hatóanyagot, 10 g finom-eloszlású szilícium-dioxidot és 970 g talkumot tartalmazó készítményt; a komponenseket összekeverjük, megőröljük és az elegyet porozással alkalmazzuk.

Folyékony felhasználású formák vagy olyan formák, amelyeket folyékony készítményekké kívánunk alakítani alkalmazáskor, említhetők az oldatok, különösen a vízoldékony kon-

centrátumok, emulgeálható koncentrátumok, emulziók, szuszpenzió koncentrátumok, aeroszolok, nedvesíthető porok vagy permetező porok, pépek és gélek.

Az emulgeálható és oldható koncentrátumok leggyakrabban 10 - 80 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak, és az emulziók vagy alkalmazásra kész oldatok 0,001 - 20 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

Az oldószeren kívül az emulgeálható koncentrátum szükség esetén tartalmazhat 2 - 20 % adalékot, például stabilizáló, felületaktív anyagot, penetrálószert, korróziógátló szert, színezéket és ragasztót.

Ezen koncentrátumokból bármilyen koncentrációjú emulziót kaphatunk vizes hígítással, és ez különösen alkalmas a haszonnövényeknél történő felhasználásra.

Példaképpen a következő néhány emulgeálható koncentrátum összetételt adjuk meg:

EC1 példa

- hatóanyag	400 g/l
- alkálifém-dodecil-benszol-szulfonát	24 g/l
- oxietilénezett nonil-fenol, amely 10 molekula etilén-oxidot tartalmaz	16 g/l
- ciklohexanon	200 g/l
- aromás oldószer	tetszés szerint 1 literig

Egy másik változat szerint a következő emulgeálható koncentrátum állítható elő:

EC2. példa

- hatóanyag	250 g/l
- epoxidált növényi olaj	25 g
- alkil-aril-szulfonát és poliglikol-éter és zsíralkoholok elegye	100 g
- dimetil-formamid	50 g
- xilol	575 g

A szuszpenzió koncentrátumokat permetezéssel is alkalmazhatjuk. Úgy állítjuk elő, hogy stabil fluid terméket kapunk, amely nem csapódik ki, és rendszerint 10 - 75 % hatóanyagot, 0,5 - 15 % felületaktív anyagot, 0,1 - 10 % tixotróp szert, 0 - 10 % megfelelő adalékot, például habzásgátlót, korrózиógátlót, stabilizálót, penetrálószert, ragasztót tartalmaz, és hordozóként lehet benne víz vagy szerves folyadék, amelyben a hatóanyag csak részben oldódik vagy oldhatatlan, továbbá szilárd szerves anyagok vagy szervetlen sók, amelyeket feloldhatunk a hordozóban, és így megelőzhetjük a leülepedést vagy fagyásgátlóként működik víz esetében.

Így például a következő összetételű szuszpenzió koncentrátum állítható elő:

SC1. példa

- hatóanyag	500 g
- polietoxilezett trisztiril-fenol-foszfát	50 g
- polietoxilezett alkil-fenol	50 g
- poli(nátrium-karboxilát)	20 g
- etilénglikol	50 g
- organopolisziloxán olaj (habzásgátló)	1 g
- poliszacharid	1,5 g

- víz 316,5 g

A nedvesíthető porokat vagy permetező porokat rendszerint úgy állítjuk elő, hogy 20 - 95 % hatóanyagot tartalmazzanak, és rendszerint ezen kívül a szilárd hordozón kívül tartalmaznak 0 - 30 % nedvesítőszert, 3 - 20 % diszpergálószert és szükség esetén 0,1 - 10 % egy vagy több stabilizálószert és/vagy más adalékot, például penetrálószert, ragasztót vagy összesülést gátló szert, színezéket, stb.

Ahhoz, hogy a permetező vagy nedvesíthető porokat előállítsuk, a hatóanyagot összekeverjük alaposan egy megfelelő keverőben a további anyagokkal, az elegyet malomban vagy megfelelő őrlőberendezéssel megőröljük. Az ily módon kapott porok nedvesíthetősége és szuszpendálhatósága előnyös, és szuszpendálhatók vízben kívánt koncentrációra, és ezeket a szuszpenziókat előnyösen különösen a növények leveleire visszük fel.

A nedvesíthető porok helyett használhatunk pépeket. Ezen pépek előállításának körülményei és az eljárások hasonlóak ahhoz, ahogy a nedvesíthető porokat vagy a permetező porokat előállítjuk.

A következő összetételű nedvesíthető porok vagy permetező porok állíthatók elő:

1. WP példa

- hatóanyag 50 %
- etoxilezett zsíralkohol (nedvesítőszer) 2,5 %
- etoxilezett fenil-etil-fenol (diszpergálószer) 5 %
- kréta (inert hordozó) 42,5 %

2. WP példa

- hatóanyag 10 %
- szintetikus 8-10 etilén-oxid egységgel etoxilezett elágazó típusú C_{13} oxo--alkohol (nedvesítőszer) 0,75 %
- semleges kalcium-lignoszulfonát (diszpergálószer) 12 %
- kalcium-karbonát (inert töltőanyag) q.s. 100 %

3. WP példa

Ez a nedvesíthető por ugyanazokat a komponenseket tartalmazza, mint az előző példában az alábbi arányokban:

- hatóanyag 75 %
- nedvesítőszer 1,50 %
- diszpergálószer 8 %
- inert töltőanyag q.s. 100 %

4. WP példa

- hatóanyag 90 %
- nedvesítőszer 4 %
- diszpergálószer 6 %

5. WP példa

- hatóanyag 50 %
- anionos és nemionos felületaktív anyag elegye (nedvesítőszer) 2,5 %
- nátrium-ligninszulfonát (diszpergálószer) 5 %

- kaolin agyag (inert hordozó) 42,5 %

A vizes diszperziókat és emulziókat úgy állítjuk elő, hogy vízzel nedvesíthető porrá vagy emulgeálható koncentrátummá hígítjuk és az emulzió lehet víz-az-olajban vagy olaj-a-vízben típusú és majonézszerű sűrű konzisztenciája lehet.

A találmány szerinti vegyületeket vízben diszpergálható granulátum formájában is kiszerelhetjük, ezek is a találmányhoz tartoznak.

Ezek a diszpergálható granulátumok, amelyek sűrűsége általában 0,3 - 0,6 közötti, általában 150 - 2000, előnyösen 300 - 1500 mikron részecskenagyságúak.

A hatóanyagtartalom ezekben a granulátumokban általában 1 - 90 %, előnyösen 25 - 90 % között van.

A granulátum egyéb része általában szilárd töltőanyag, adott esetben felületaktív anyag, amely a granulátumnak vízben való diszpergálhatóság tulajdonságait kölcsönzi. Ezek a granulátumok lényegében két típusúak lehetnek, attól függően, hogy a töltőanyag oldható vagy oldhatatlan vízben. Ha a töltőanyag vízoldékony, akkor lehet szervetlen vagy előnyösen szerves. Kiváló eredményeket kaptunk karbamiddal. Oldhatatlan töltőanyag esetében az utóbbi előnyösen szervetlen, például kaolin vagy bentonit. Ilyenkor előnyösen felületaktív anyagot is használunk a granulátum 2 - 20 tömeg%-ában, melyből több mint a fele, például legalább egy lényegében anionos diszpergálószerből áll, például alkálifém- vagy alkáliföldfém--polinaftalinszulfonátból vagy alkálifém- vagy alkáliföldfém lignoszulfonátból, és a maradék nemionos vagy anionos ned-

vesítőszer, például alkálifém- vagy alkáliföldfém alkil-naftalin--szulfonát.

Bár nem lényeges, más adalékok is alkalmazhatók, például habzásgátlószerek.

A találmány szerinti granulátumot előállíthatjuk a komponensek összekeverésével, majd számos ismert technológia segítségével történő granulálásával (tálcás granuláló berendezés, fluidágy, porlasztó, extrudáló berendezés, stb.). Az eljárást általában úgy végezzük, hogy őrlést végzünk, majd a fent említett korlátokon belül választott részecskenagyságra átszitáljuk az elegyet. A fent kapott granulátumokat is használhatjuk, majd impregnáljuk a hatóanyagot tartalmazó készítménnyel.

Előnyösen extrudálással állítjuk elő az alábbi példákban leírt eljárással.

DG 1. példa

Diszpergálható granulátumok

90 tömeg% hatóanyagot és 10 tömeg% karbamidot gyöngy formájában egy keverőben összekeverünk. Ezután az elegyet egy fogazott hengeres zúzógépen aprítjuk, a kapott port körülbelül 8 tömeg% vízzel megnedvesítjük, a nedves port perforált henger extrudálón extrudáljuk, a kapott granulátumot szárítjuk majd aprítjuk és szitáljuk, így a 150 - 2000 mikron méretű granulátumokat tartjuk csak meg.

DG 2. példa

Diszpergálható granulátumok

A következő komponenseket keverjük össze egy keverőben:

- hatóanyag	45 %
- nedvesítőszer (nátrium-alkil-naftalin-	2 %

-szulfonát)

- diszpergálószer (nátrium-polinaftalin- 8 %
  -szulfonát)
- vízben oldhatatlan inert töltőanyag 15 %
  (kaolin)

Az elegyet fluidágyban víz jelenlétében granuláljuk, szárítjuk, aprítjuk, szitáljuk, így 0,15 - 0,80 mm méretű granulátumokat kapunk.

Ezeket a granulátumokat használjuk önmagukban vagy vizes oldatban vagy diszperzióban a kívánt dózis elérésére. Alkalmazhatók további, különösen fungicid hatóanyagokkal kombinálva is, az utóbbi nedvesíthető porok, granulátumok vagy vizes szuszpenziók formájában alkalmazható.

A tárolás és szállítás szempontjából előnyös, hogyha a hatóanyag-tartalom 0,5 - 95 tömeg% közötti.

Szabadalmi igénypontok

1. Növényi szaporítószervek gombabetegség elleni kezelésére szolgáló készítmények, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként legalább egy (I) általános képletű 3-fenil-pirazol--származékot tartalmaznak, ahol

X_1, X_2, X_3, X_4 és X_5 lehet azonos vagy különböző, és jelentésük

- hidrogén- vagy halogénatom, hidroxil-, merkapto-, ciano-, tiocianáto-, nitro- vagy nitrozo-csoport, vagy adott esetben egy-két alkil- vagy fenilcsoporttal szubsztituált amino-csoport,
- alkil-, hidroxi-alkil-, alkoxi-alkil-, amino-alkil-, alkil--szulfonil-, alkil-tio-alkil-, alkil-szulfinil-alkil-, alkil--szulfonil-alkil-, benzil-, alkenil-, alkinil-, ciano-alkil-, alkoxi-, alkeniloxi-, alkiltio-, alkilszulfinil-, formil-, acetil-, alkil- vagy alkoxi(tio)-karbonil-, mono- vagy dialkil--amino(tio)-karbonil-, amino(tio)-karbonil-, mono- vagy diaril-amino(tio)-karbonil-, karboxil-, karboxilát, karbamoil- vagy benzoilcsoport,
- fenil-, fenoxi- vagy feniltio-csoport,
- alkil-, alkoxi- vagy mono- vagy di(alkil-amino)-fenil--szulfenil- vagy -szulfinil- vagy -szulfonilcsoport,
- szulfoncsoport, sói, észterei és amidjai,
- foszforilcsoport, amely két alkil-, alkoxi-, alkil-tio- és/vagy dialkil-amino-, benziloxi-, feniloxi- vagy fenilcsoporttal van szubsztituálva,
- trialkil- vagy alkil-fenil-szilil-csoport,

két szomszédos csoport X_1, X_2, X_3, X_4 és X_5 közül egy hidat is képezhet, amely 2 - 4 lánctagból áll, és amelyek közül leg-

alább az egyik oxigénnel, kénnel vagy nitrogénnel lehet helyettesítve, és amely egy vagy több következő atomot vagy csoportot tartalmazhat: szén, oxigén, nitrogén, kén, C=O, C=S, SO, SO_2, CH=CH, és ennek a hídnak a szénatomjai lehetnek szubsztituálatlanok vagy legalább egy halogénatommal és/vagy legalább egy hidroxil-, amino-, alkil-, alkoxi-, alkil-tio-, mono- vagy dialkil-amino-, alkil-szulfinil- vagy -szulfonil-, vagy alkoxi--karbonil-csoporttal szubsztituálva, az alkil rész definíciója az alábbiakban következik,

azzal a megkötéssel, hogy X_1 - X_5 nem lehet egyidejűleg hidrogénatom;

Y jelentése hidrogén- vagy halogénatom, vagy nitro-, ciano-, hidroxil-, alkil-karboniloxi-, alkoxi-karboniloxi-, amino--karboniloxi-, merkapto-, karboxil-, karboxilát-, formil-, alkil(tio)-karbonil-, aril-karbonil-, alkoxi(tio)-karbonil-, karbamoil-, amino-alkil-, tiocianáto- vagy alkil-, alkenil-, alkinil-, alkoxi- vagy alkiltio-csoport, alkil-szulfinil- vagy -szulfonil-csoport, ahol az alkilrész ezekben a csoportokban adott esetben mono- vagy polihalogénezett lehet, aminocsoport, amely adott esetben egy vagy két alkilcsoporttal vagy fenilcsoporttal lehet szubsztituálva;

fenil-, fenoxi-, feniltio-, aril-szulfinil- vagy -szulfonil-csoport,

X_1 - X_5 és Y képezhet egy hidat is, amely 1 - 3 lánctagból áll, és amely tartalmazhat egy vagy több alábbi atomot vagy csoportot: szén-, oxigén-, kén-, nitrogén-, C=O, C=S, SO, SO_2, CH=CH, és ennek a hídnak a szénatomjai lehetnek szubsztituálatlanok vagy szubsztituáltak legalább egy halogénatommal és/vagy legalább egy hidroxil-, alkoxi-, alkil-tio-, mono-

vagy dialkil-amino-, alkil-szulfinil- vagy -szulfonil-csoporttal, és az alkilrész definíciója az alábbiakban következik:

Z jelentése

- hidrogén- vagy halogénatom, ciano-, nitro- vagy hidroxilcsoport, vagy
- alkil-, halogén-alkil-, hidroxi-alkil-, formiloxi-alkil-, alkil- vagy aril(tio)-karboniloxi-alkil-, alkoxi(tio)-karboniloxi-alkil-, amino(tio)-karboniloxi-alkil-, mono- vagy dialkil-amino(tio)--karboniloxi-alkil-, cikloalkil- vagy cikloalkil-alkil-csoport, és ahol a cikloalkil rész lehet szubsztituálva az alább definiált GR4 csoporttal,
- adott esetben hidroxil-, alkoxi-, alkil-tio-, alkil-szulfinil- vagy -szulfonilcsoporttal szubsztituált alkoxicsoport,
- feniloxi- vagy feniltio-, fenil-szulfinil- vagy -szulfonil-csoport,
- adott esetben egy vagy két alkilcsoporttal szubsztituált aminocsoport,
- alkenil- vagy alkinilcsoport, melyek mindegyike 3 - 7 szénatomos és adott esetben szubsztituált,
- fenil vagy Het csoport, amely adott esetben szubsztituált,
- $C(=Z_1)Z_2$ képletű csoport, ahol

Z_1 jelentése oxigén- vagy kénatom, vagy alkil-amino-, alkil-imino- vagy aril-amino- vagy aril-imino-csoport, és

Z_2 jelentése

- hidrogén- vagy halogénatom, vagy hidroxil-, merkapto-, ciano- vagy aminocsoport,
- alkil-, alkoxi-, halogén-alkoxi-, alkiltio-csoport,
- vagy alkenil- vagy alkinil- vagy alkenil-oxi-csoport, melyek mindegyike 3 - 7 szénatomos,

- fenil-, fenil-alkil-, fenoxi-, fenil-alkoxi-,
- Het vagy Het-alkil-csoport,
- fenil-alkenil- vagy fenil-alkinil-csoport; Het-alkenil- vagy Het-alkinil-csoport,
- mono- vagy dialkil-amino-csoport, mono- vagy difenil--amino-csoport vagy alkil- vagy aril-szulfonil-amino--csoport,

- kétszeresen alkil-, alkoxi-, alkil-tio-, dialkil-amino-, cikloalkil- vagy cikloalkil-alkil-, alkenil- vagy alkinil-, fenil-, fenil-alkil-, Het vagy Het-alkil-csoporttal szubsztituált foszforilcsoport, ahol a szubsztituensek is adott esetben szubsztituálva lehetnek;
- $S(=Z_1)(=Z_3)Z_2$, ahol Z_1 és Z_2 jelentése a fenti, és Z_3 jelentése is ugyanaz, anélkül, hogy szükségképpen azonos lenne Z_1-gyel,

valamint az (Ia) képletű tautomer formák, ahol Z hidrogénatom vagy izomer formái, ha Z jelentése $C(=Z_1)Z_2$ vagy $S(=Z_1)(=Z_3)Z_2$,

a vegyületek sói, például hidrogénsavval vagy perklórsavval, salétromsavval, kénsavval, alkil- vagy adott esetben szubsztituált fenil-szulfonsavval képezett sói, fémkomplexei és N-oxidjai,

és a fenti jelentésekben az

- alkil-, alkoxi-, alkenil- és alkinilcsoportok, és az ezeket tartalmazó csoportok legfeljebb 7 szénatomosak, és adott esetben 1 - 8 halogénatommal lehetnek halogénezve,
- a cikloalkilcsoportok 3 - 7 szénatomosak és adott esetben legalább egy GR4 csoporttal szubsztituáltak,

- a fenilcsoportok adott esetben 1 - 5 halogénatommal, 1 - 3 szénatomos alkil- vagy alkoxicsoporttal vagy nitrocsoporttal szubsztituáltak,
- a Het jelentése 5 - 10 szénatomos mono- vagy biciklusos heterociklusos csoport, melyek közül 1 - 4 heteroatom, például oxigén-, kén-, nitrogén- vagy foszforatom;
- a GR4 csoport jelentése
  - halogénatom, ciano-, nitro-, mono- vagy dialkil--amino-csoport,
  - alkil-, alkoxi-, alkil-szulfenil-, alkil-szulfonil-, alkil--karbonil-, alkil-tio-karbonil-, alkoxi-karbonil-, alkoxi--tio-karbonil-, mono- vagy dialkil-amino-karbonil- vagy mono- vagy dialkil-amino-tiokarbonil-, mono- vagy dialkil-amino-szulfonil- (az alkilcsoportok és az azokat tartalmazó csoportok 1 - 4 szénatomot tartalmaznak és adott esetben 1 - 9 halogénatommal szubsztituáltak).

2. Az 1. igénypont szerinti készítmények, azzal jellemezve, hogy az (I) képletben Y helyén klór- vagy brómatomot tartalmazó (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaznak.

3. Az 1. és 2. igénypontok bármelyike szerinti készítmények, azzal jellemezve, hogy Z helyén hidrogénatomot vagy $C(=Z_1)Z_2$ képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületet tartalmaznak, ahol Z_1 oxigén- vagy kénatom.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti készítmények, azzal jellemezve, hogy X_1, X_2 és X_4 helyén hidrogén- vagy halogénatomot, nitro-, amino- vagy adott esetben 1 - 4 szénatomos halogénezett alkilcsoportot tartalmazó (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaznak.

5. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti készítmények, azzal jellemezve, hogy X_3 helyén hidrogén- vagy fluoratomot tartalmazó (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaznak.

6. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti készítmények, azzal jellemezve, hogy X_1 és/vagy X_5 helyén hidrogénatomot tartalmazó (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaznak.

7. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti készítmények, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaznak, ahol két szomszédos X_1, X_2, X_3, X_4 és/vagy X_5 3 - 4 lánctagú hidat képez, különösen adott esetben halogénezett és előnyösen fluorozott metilén-dioxi hidat.

8. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti készítmények, azzal jellemezve, hogy X_1, X_3 és X_5 helyén hidrogénatomot és X_2 és X_4 helyén klóratomot tartalmazó (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaznak.

9. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti készítmények, azzal jellemezve, hogy olyan (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaznak, ahol X_1 nitrocsoport, X_2 és X_4 klóratom, X_3 fluoratom, X_5 hidrogénatom.

10. A 7. igénypont szerinti készítmények, azzal jellemezve, hogy olyan hatóanyagot tartalmaznak, ahol az (I) általános képletben X_1 fluoratom, X_2 és X_4 klóratom, X_3 fluoratom, X_3 és X_5 hidrogénatom.

11. Eljárás növényi szaporítószerv gombabetegségek elleni kezelésére, azzal jellemezve, hogy az anyagot az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű 3-fenil-pirazol-származékkal, sójával, fémkomplexével vagy N-oxidjával kezeljük.

12. (I) általános képletű 3-fenil-pirazol-származékok, ahol

Y jelentése klóratom és Z jelentése hidrogénatom,

X_1 jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, nitro-, amino- vagy metilcsoport,

X_2 jelentése halogénatom vagy nitro-, amino- vagy metilcsoport,

X_3 jelentése hidrogénatom vagy halogénatom,

X_4 jelentése halogénatom vagy amino-, nitro- vagy metilcsoport,

X_5 jelentése hidrogénatom vagy halogénatom

vagy sója, fémkomplexe vagy N-oxidja.

13. A 12. igénypont szerinti vegyületek, ahol az (I) képleten

X_2 jelentése klór- vagy brómatom,

X_3 és X_5 azonos vagy különböző és jelentésük hidrogén- vagy fluoratom.

14. A 12. igénypont szerinti származékok, ahol az (I) általános képletben

$X_1 = H$; $X_2 = CH$; $X_3 = F$; $X_4 = CH_3$; és $X_5 = H$;

$X_1 = NO_2$; $X_2 = Cl$; $X_3 = F$; $X_4 = Cl$; és $X_5 = H$;

$X_1 = NH_2$; $X_2 = Cl$; $X_3 = F$; $X_4 = Cl$; és $X_5 = H$;

$X_1 = F$; $X_2 = Cl$; $X_3 = F$; $X_4 = Cl$; és $X_5 = F$;

$X_1 = H$; $X_2 = Cl$; $X_3 = H$; $X_4 = F$; és $X_5 = H$;

$X_1 = F$; $X_2 = Cl$; $X_3 = H$; $X_4 = Cl$; és $X_5 = H$;

$X_1 = F$; $X_2 = Br$; $X_3 = H$; $X_4 = Br$; és $X_5 = H$;

$X_1 = CH_3$; $X_2 = NO_2$; $X_3 = H$; $X_4 = F$; és $X_5 = H$;

$X_1 = F$; $X_2 = Cl$; $X_3 = F$; $X_4 = Cl$; és $X_5 = H$;

$X_1 = F$; $X_2 = Cl$; $X_3 = H$; $X_1 = F$; $X_2 = Cl$; $X_3 = H$;

$X_1 = H$; $X_2 = Cl$; $X_3 = F$; $X_4 = Cl$; és $X_5 = H$.

15. Készítmény a növények lombozatának kezelésére gombabetegségek ellen, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként

legalább egy 11-13. igénypontok bármelyike szerinti 3-fenil--pirazol-származékot, sóját, fém-komplexét vagy N-oxidját tartalmazzák.

16. Eljárás növények lombjának kezelésére gombabetegségek ellen, azzal jellemezve, hogy a növényeket legalább egy 11-13. igénypontok szerinti 3-fenil-pirazol-származékkal, sójával, fémkomplexével vagy N-oxidjával kezeljük.

A meghatalmazott:

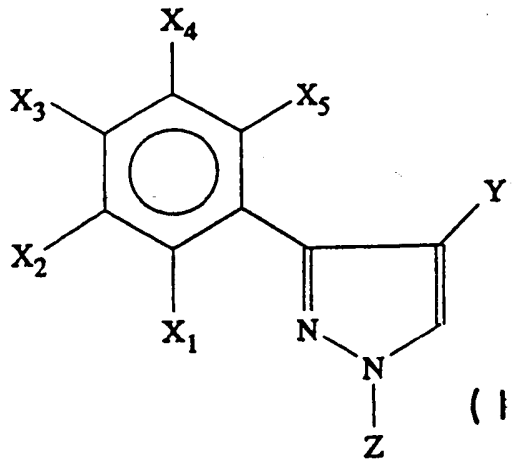
Danubia Szabadalmi és
Védjegy Iroda Kft.

Kerény Judit
szabadalmi ügyvivő

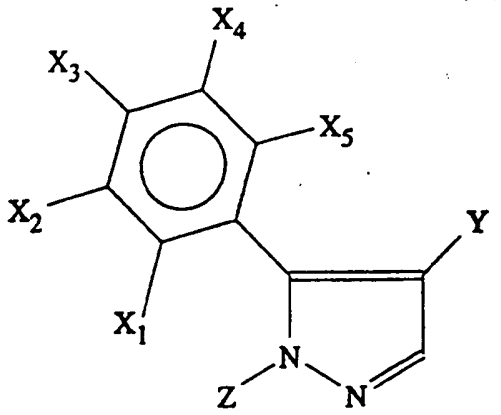
+1 lap rajz

P9700092

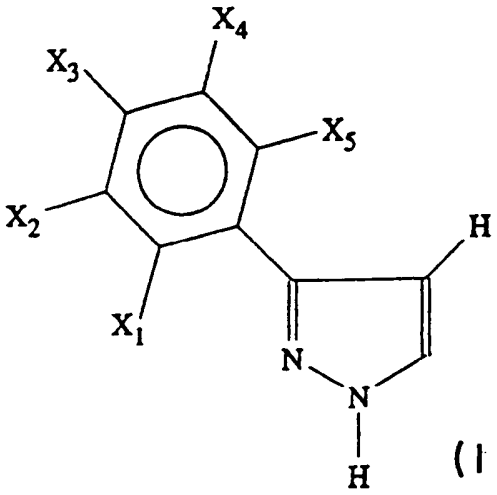
A KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY



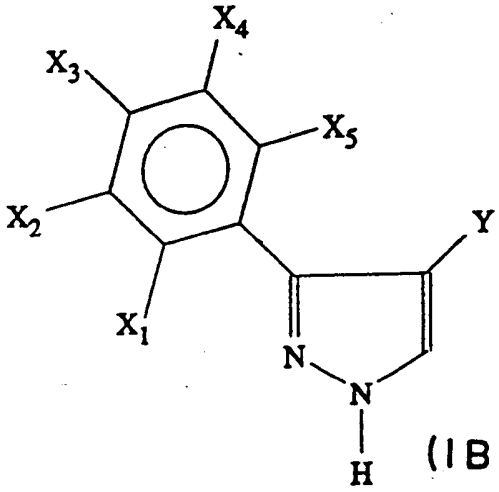
(I)



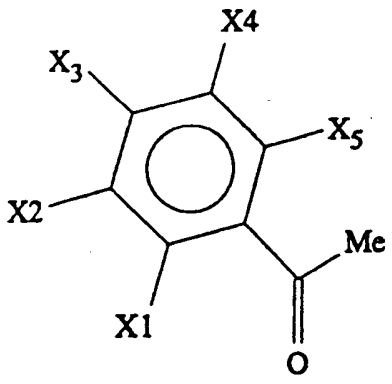
(Ia)



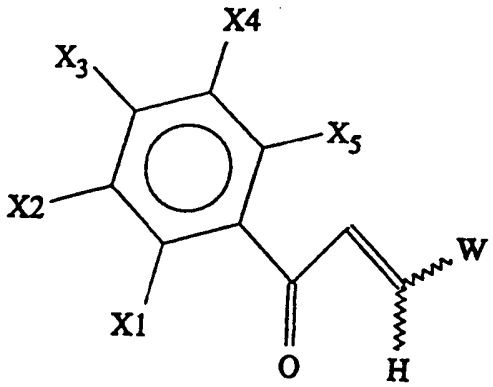
(IA)



(IB)

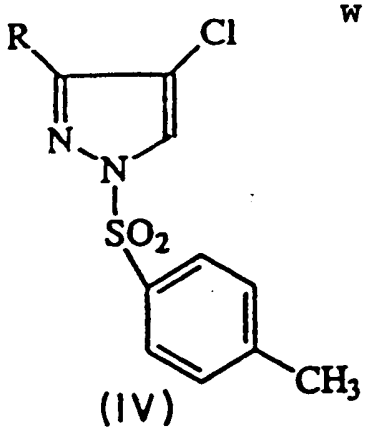


(II)



W = $N(CH_3)_2$

(III)



(IV)