

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

199236 B

(51) Int. Cl.⁵

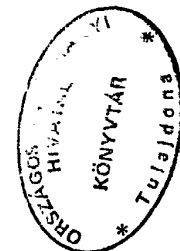
A 01 N 31/14
C 07 C 43/257

(22) Bejelentés napja: 1986.11.21. (21) 4823/86

(30) Bejelentés elsőbbsége:
(85 28 856) 1985.11.22. GB

(40) Közzététel napja: 1987.06.29.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.02.28.



(72) Feltalálók:

CARTWRIGHT David,
COLLINS John,
Bracknell, Berkshire, (GB)

(73) Szabadalmaz:

Imperial Chemical
Industries PLC,
London, (GB)

(54) HATÓANYAGKÉNT DIFENIL-ÉTER- -SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ HERBICID KOMPOZÍCIÓK ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti herbicid kompozíciók hatóanyagokként, 0,00025-90 tömeg% (I) általános képletű difenil-éter-származékot tartalmaznak - a képletben

R^1 és R^2 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent, vagy a közbezárt nitrogénatommal együtt egy nitrogénatomot, négy vagy öt szénatomot és adott esetben egy oxigénatomot tartalmazó telített heterociklusos csoportot alkotnak,

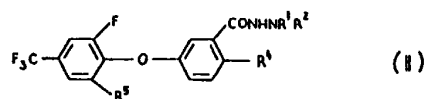
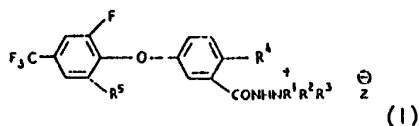
R^3 1-4 szénatomos alkilcsoportot vagy fenil-(1-3 szénatomos alkil)-csoportot jelent,

R^4 halogénatomot, nitrocsoportot vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

R^5 halogénatomot jelent, és
 Z^- mezőgazdaságilag elfogadható aniont képvisel,

hordozóanyagokkal és adott esetben felületaktív anyagokkal együtt.

A találmány tárgya továbbá eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására (II) és (III) általános képletű vegyületek reagáltatásával.



HU 199236 B

A találmány hatóanyagokként difenil-éter-származékokat tartalmazó herbicid kompozíciókra vonatkozik. A találmány tárgya továbbá eljárás a hatóanyagok előállítására.

A 2 056 438A sz. nagy-britanniai közzétett szabadalmi bejelentés herbicid hatással rendelkező, (A) általános képletű difenil-éter-származékokat ismerteti - a képletben

A hidrogén-, fluor-, klór-, bróm- vagy jód-atomot vagy ciano-, nitro-, trifluor-metil- vagy 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent,
B fluor-, klór-, bróm- vagy jód-atomot vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

C hidrogén-, fluor-, klór-, bróm- vagy jód-atomot vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

D hidrogén-, fluor-, klór-, bróm- vagy jód-atomot vagy nitrocsoportot jelent,

R^a, R^b és R^c alkilcsoportot jelent, vagy R^a alkilcsoportot jelent és R^b és R^c a közbezárt nitrogénatommal együtt öt- vagy hattagú heterociklusos csoportot alkot, és

X⁻ aniont jelent.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy az (A) általános képletű vegyületekhez szerkezetileg hasonló egyes difenil-éter-származékok az (A) általános képletű vegyületekénél jobb herbicid hatással és esetenként nagyobb szelektivitással rendelkeznek.

A találmány szerinti herbicid kompozíciók hatóanyagokként 0,00025-90 tömeg% (I) általános képletű difenil-éter-származékokat tartalmaznak - a képletben

R¹ és R² 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent, vagy a közbezárt nitrogénatommal együtt egy nitrogénatomot, négy vagy öt szénatomot és adott esetben egy oxigénatomot tartalmazó telített heterociklusos csoportot alkotnak,

R³ 1-4 szénatomos alkilcsoportot vagy fenil-(1-3 szénatomos alkil)-csoportot jelent,

R⁴ halogénatomot, nitrocsoportot vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

R⁵ halogénatomot jelent, és Z⁻ mezőgazdaságilag elfogadható aniont képvisel.

10 R¹, R², és R³ előnyösen metil-, etil- vagy benzilcsoportot jelenthet.

R¹ és R² a közbezárt nitrogénatommal együtt például piperidin-, pirrolidin- vagy morfolingyűrűt, előnyösen morfolin- vagy piperidingyűrűt alkothat.

Az R⁴ helyén álló halogénatom például fluor-, klór-, bróm- vagy jód-atom lehet.

Az R⁵ helyén álló halogénatom például fluor- vagy klór-atom, előnyösen klór-atom lehet.

20 Az (I) általános képletű vegyületekben Z⁻ bármilyen, mezőgazdasági szempontból alkalmazható aniont jelenthet. Z⁻ például halogénid-iont (így klorid- vagy bromidiont), 25 vagy foszfát-, nitrát-, szulfát-, metil-szulfát- vagy p-toluol-szulfát-iont képviselhet.

Az (I) általános képlet a vegyületek összes tautomer formáját és fizikailag egymástól megkülönböztethető valamennyi módosulását magában foglalja. Az (I) általános képletű vegyületek fizikailag megkülönböztethető módosulatai például a molekulákat a kristályrácsban eltérő elrendezésben tartalmazó anyagok, rotációs gátlásból származó módosulatok, geometriai izomerek vagy intramolekuláris vagy intermolekuláris hidrogén-kötéssel képződő módosulatok lehetnek.

35 Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselőit az I. és II. táblázatban soroljuk fel.

I. táblázat

(IB) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ³	R ⁴	R ⁵	Z ⁻
1.	-CH ₂ CH ₃	-Cl	-Cl	p-toluol-szulfát
2.	benzil-	-Cl	-Cl	bromid
3.	-CH ₂ CH ₃	-NO ₂	-Cl	p-toluol-szulfát
4.	benzil-	-NO ₂	-Cl	bromid
5.	-CH ₃	-NO ₂	-Cl	jodid
6.	-CH ₃	-NO ₂	-Cl	metil-szulfát
7.	-CH ₃	-NO ₂	-F	metil-szulfát
8.	-CH ₃	-Cl	-Cl	jodid
9.	-CH ₃	-Cl	-F	metil-szulfát
14.	-CH ₃	-Cl	-Cl	metil-szulfát
15.	-CH ₂ CH ₃	-NO ₂	-F	p-toluol-szulfát
16.	-CH ₃	-CF ₃	-Cl	metil-szulfát

II. Táblázat

(IC) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ⁴	R ⁵	Y	Z-
10.	-NO ₂	-Cl	-O-	p-toluol-szulfát
11.	-Cl	-Cl	-O-	p-toluol-szulfát
12.	-Cl	-Cl	-CH ₂ -	p-toluol-szulfát
13.	-NO ₂	-Cl	-CH ₂ -	p-toluol-szulfát

Az (I) általános képletű vegyületeket a találmány szerint úgy állítjuk elő, hogy a (II) általános képletű vegyületeket (III) általános képletű vegyületekkel kvaternerezünk - a képletekben R¹, R², R³, R⁴, R⁵ és Z jelentése a fenti -, majd kívánt esetben

(i) a Z aniont más anionra cseréljük,

A reakciót a (III) általános képletű vegyület jellegétől függő, önmagában ismert körülmények között végezzük.

Ha a (III) általános képletű vegyületekben Z például halogenidet, így bromidot vagy jodidot jelent, a (II) és (III) általános képletű vegyületeket rendszerint szerves oldószerben reagáltatjuk egymással. Oldószerként például rövidszénláncú alkanolokat, így metanolt, etanolt, és propanolt továbbá poláros oldószereket, így dimetil-formamidot és nitrobenzolt használhatunk. A reakciósebesség növelése céljából az elegyet például 50-120 °C-ra melegítjük.

Ha a (III) általános képletű vegyületekben Z például p-toluol-szulfát-csoportot jelent, rendszerint úgy járunk el, hogy a (II) és (III) képletű vegyület elegyét megnövelt hőmérsékleten [a (III) általános képletű vegyület jellegétől függően például 100-200 °C-on] megőmlesztjük.

A Z⁻ aniont ismert módon cserélhetjük más anionra, például úgy, hogy az (I) általános képletű só oldatát a megfelelő anionokat hordozó anioncserélő gyantán bocsátjuk át.

A (II) általános képletű kiindulási anyagok új vegyületek. A (II) általános képletű vegyületek egyes képviselői herbicid hatással rendelkezhetnek.

A (II) általános képletű vegyületek előállításánál a (IV) általános képletű vegyületeket - a képletben R⁴ és R⁵ jelentése a fenti és R⁶ az acilcsoportot aktiváló csoportot, például halogénatomot (előnyösen klóratomot) vagy alkoxycsoportot (előnyösen 1-6 szénatomos alkoxycsoportot) jelent - (V) általános képletű hidrazin-származékokkal reagáltatjuk - a képletben R¹ és R² jelentése a fenti.

A reakciót rendszerint közömbös szerves oldószerben, így toluolban, közepes vagy alacsony hőmérsékleten, például 0-30 °C-on végezzük.

Adott esetben a reakcióelegyhez savmegkötőszert adhatunk. Savmegkötőszerként például tercier aminokat (így trietil-amint) vagy alkálifém-karbonátokat (így kálium-karbonátot) használhatunk.

A (IV) általános képletű vegyületek előállítása során a (VI) általános képletű acilvegyületekre - a képletben R⁴ és R⁵ jelentése a fenti - megfelelő aktiváló csoportot viszünk fel, így például a (VI) általános képletű vegyületeket halogénezőszerezrel vagy észterképző reagenssel reagáltatjuk.

A (VI) általános képletű vegyületeket előnyösen klórozószerezrel, például tionil-kloriddal, foszfor-oxi-kloriddal vagy foszfor-pentakloriddal reagáltatjuk. A reakció gyorsítása céljából az elegyet például 50-150 °C-ra melegíthetjük.

A (VI) általános képletű vegyületek ismert anyagok, vagy ismert módon (például a 0034402A sz. közéleti európai szabadalmi bejelentésben leírt eljárással) állíthatók elő ismert vegyületekből.

Az (I) általános képletű vegyületek előállításának egy lehetséges módját az (A) reakcióvázlaton szemléltetjük. A képletekben R¹, R², R³, R⁴ és R⁵ jelentése a fenti, és Hal halogénatomot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületek széles herbicid hatásspektrummal rendelkeznek, és igen sokféle növény növekedésének szabályozására alkalmasak. Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői különféle haszonnövényekkel, így szójával szemben szelektív hatást mutatnak. A hatóanyagok szelektivitását szakember ismert módszerekkel egyszerűen meghatározhatja. Az (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó készítményeket a növények kikelése előtt juttathatjuk a talajra (kikelés előtti kezelés), vagy a növekedésben lévő növények föld feletti részeire juttathatjuk (kikelés utáni kezelés), és így meggátolhatjuk a nem kívánt növények növekedését.

A kezeléshez szükséges hatóanyag-mennyiség több tényezőtől, köztük például az (I) általános képletű vegyület jellegétől függően változik; rendszerint azonban 0,01-5,0 kg hatóanyag/hektárnak, előnyösen 0,05-2 kg hatóanyag/hektárnak megfelelő

65

menyiségű készítményt viszünk fel a kezelendő területre.

A találmány szerinti herbicidkészítmények az (I) általános képletű hatóanyagokon szilárd és/vagy folyékony hordozóanyagokat és adott esetben felületaktív anyagokat tartalmaznak.

A szilárd készítmények például beporzószerek vagy granulátumok lehetnek. Szilárd hordozó- vagy hígítószerként például kaolint, bentonitot, szilikagélt, dolomitot, kalcium-karbonátot, talkumot, porított magnézium-oxidot és Fullerföldet használhatunk. A szilárd kompozíciók a hatóanyagot vízben oldható hordozóanyaggal együtt tartalmazó porok és granulátumok is lehetnek.

A szilárd készítmények továbbá diszpergálható porok vagy granulátumok lehetnek, amelyek a hatóanyagon kívül a por vagy a granulátum folyadékokban való diszpergálódását elősegítő nedvesítőszerket is tartalmaznak. Ezek a porkészítmények vagy granulátumok töltőanyagokat, szuszpendálószerket és hasonló segédanyagokat is tartalmazhatnak.

A folyékony kompozíciók például oldatok, diszperziók és emulziók lehetnek, amelyek a hatóanyagon és a hordozóanyagon kívül előnyösen egy vagy több felületaktív anyagot is tartalmaznak. Az oldatok, diszperziók és emulziók előállításához hordozóanyagként például vizet vagy szerves folyadékokat használhatunk. A folyékony készítmények adott esetben egy vagy több korróziós inhibitor, például lauril-izokinolinium-bromidot is tartalmazhatnak.

A felületaktív anyagok kationos, anionos és nemionos anyagok egyaránt lehetnek. A kationos felületaktív anyagok közül például a kvaterner ammónium-vegyületeket, így a cetil-trimetil-ammónium-bromidot említjük meg. Az anionos felületaktív anyagok például szappanok, alifás kénsav-monoészterek-sóik (így nátrium-lauril-szulfát) és szulfonált aromás vegyületek sói (így nátrium-, kalcium- és ammónium-ligninszulfonát, dodecil-benzol-szulfonát, butil-naftalin-szulfonát és di- és tri-izopropil-naftalin-szulfonsavnátriumsók keveréke) lehetnek. A nemionos felületaktív anyagok közül példaként a következőket soroljuk fel: etilén-oxid zsíralkoholokkal (így oleil-alkohollal és cetil-alkohollal) vagy alkil-fenollokkal (így oktil-fenollal, nonil-fenollal és oktil-krezollal) képezett kondenzációs termékei, hosszú szénláncú zsírsavak hexit-anhidridekkel képezett részleges észterei (így szorbit-mono-laurát), az utóbbi részleges észterek etilén-oxiddal képezett kondenzációs termékei és a lecitinek.

A vizes oldatok, diszperziók vagy emulziók formájában felhasználandó készítmények rendszerint nagy hatóanyag-tartalmú koncentrátumok formájában hozzuk forgalomba, amelyeket közvetlenül a felhasználás előtt hígítunk vízzel a kívánt végső koncentrációra.

A koncentrátumokkal szemben leggyakrabban támasztott követelmény az, hogy hosszú időn át változás nélkül tárolhatóak legyenek, és hosszas tárolás után vízzel hígítva megfelelően homogén, hagyományos permetezőberendezéssel felvihető készítményeket alkossanak.

A találmány szerinti készítmények a már említett hordozóanyagokon és felületaktív anyagokon kívül adott esetben számos, a készítmény felhasználhatóságát javító más segédanyagot is tartalmazhatnak. Ezek a segédanyagok például a következők lehetnek: a készítmény pH-ját a kívánt értékháron belül tartó, pufferhatású sók; fagyásgátló adalékok (például karbamid vagy propilén-glikol); adjuvánsok (például olajok vagy nedvesítőszer); kemény víz hatására az oldhatatlan csapadékképződést megakadályozó maszkírozószerek (például citromsav és etilén-diamin-tetraecetsav). A vizes diszperziók ülepedésgátló és csomósodásgátló adalékokat is tartalmazhatnak. A készítményeket megfelelő festékek vagy pigmentek bekeverésével jellemző színűre színezhethetjük. A készítményekhez viszkozitásnövelő adalékokat is adhatunk annak érdekében, hogy permetezés-kor visszaszorítsuk a levegőben elsodródó, finom cseppecskék képződését. A készítményekhez a felhasználás céljától függően különböző egyéb, szakember számára ismert segédanyagokat is adhatunk.

A koncentrátumok rendszerint 10-85 tömeg%, előnyösen 25-60 tömeg% hatóanyagot tartalmazhatnak. A felhasználásra kész, híg kompozíciók hatóanyag-tartalma a felhasználás céljától függően széles határok között változhat; a legtöbb esetben azonban rendszerint 0,01-10 tömeg%, előnyösen 0,1-1 tömeg% hatóanyagot tartalmazó híg készítményeket alkalmazunk.

A találmány szerinti készítményekben az (I) általános képletű herbicid hatóanyagok más herbicid hatóanyagokkal is összekeverhetők. Ezek a további herbicid hatóanyagok például az (I) általános képletű vegyületek hatását kiegészítő herbicidek vagy kontakt herbicidek lehetnek.

Az (I) általános képletű vegyületek hatását kiegészítő egyéb herbicid hatóanyagok közül példaként a következőket soroljuk fel:

(A) benzo-2,1,3-tiadiazin-4-on-2,2-dioxidok, például 3-izopropil-benzo-2,1,3-tiadiazin-4-on-2,2-dioxid (bentazon);

(B) hormonhatású herbicid anyagok, elsősorban fenoxi-alkánkarbonsavak, például 4-klór-2-metil-fenoxi-ecetsav (MCPA), 2-(2,4-diklór-fenoxi)-propionsav (diklórprop), 2,4,5-triklór-fenoxi-ecetsav (2,4,5-T), 4-(4-klór-2-metil-fenoxi)-vajsav (MCPB), 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav (2,4-D), 4-(2,4-diklór-fenoxi)-vajsav (2,4-DB), 2-(4-klór-2-metil-fenoxi)-propionsav (mecoprop) és származékaik (például sóik, észterek és amidjaik);

(C) 3-[4-(4-halogén-fenoxi)-fenil]-1,1-dialkil-karbamidok, például 3-[4-(4-klór-fenoxi)-fenil]-1,1-dimetil-karbamid;

(D) dinitro-fenolok és származékaik (például acetátjaik), így 2-metil-4,6-dinitro-fenol (DNOC), 2-terc-butil-4,6-dinitro-fenol (dinoterb), 2-szek-butil-4,6-dinitro-fenol (dinoseb) és az utóbbi vegyület acetátja;

(E) dinitro-anilin-vegyületek, így N',N'-dietil-2,6-dinitro-4-(trifluor-metil)-m-fenilén-diamin (dinitramin), 2,6-dinitro-N,N-dipropil-4-(trifluor-metil)-anilin (trifluralin) és 4-(metil-szulfonil)-2,6-dinitro-N,N-dipropil-anilin (nitralin);

(F) fenil-karbamidok, így N'-(3,4-diklór-fenil)-N,N-dimetil-karbamid (diuron) és N,N-dimetil-N'-[3-(trifluor-metil)-fenil]-karbamid (flumeturon);

(G) fenil-karbamoil-oxi-fenil-karbamátok, így 3-(metoxi-karbonil-amino)-fenil-(3-metil-fenil)-karbamát (fenmedifam) és 3-(etoxi-karbonil-amino)-fenil-fenil-karbamát (dezmedifam);

(H) 2-fenil-piridazin-3-onok, így 5-amino-4-klór-2-fenil-piridazin-3-on (pyrazon);

(I) uracil-származékok, így 3-ciklohexil-5,6-trimetilén-uracil (lenacil), 5-bróm-3-szek-butil-6-metil-uracil (bromacil) és 3-(terc-butil-5-klór-6-metil-uracil) (terbacil);

(J) triazin-származékok, így 2-klór-4-(etil-amino)-6-(izopropil-amino)-1,3,5-triazin (atrazin), 2-klór-4,6-di-(etil-amino)-1,3,5-triazin (simazin) és 2-azido-4-(izopropil-amino)-6-(metil-tio)-1,3,5-triazin (aziprottryne);

(K) 1-alkoxi-1-alkil-3-fenil-karbamidok, így 3-(3,4-diklór-fenil)-1-metoxi-1-metil-karbamid (linuron), 3-(4-klór-fenil)-1-metoxi-1-metil-karbamid (monolinuron) és 3-(4-bróm-4-klór-fenil)-1-metoxi-1-metil-karbamid (klórbrómuron);

(L) tiokarbamát típusú herbicidek, így S-dipropil-tiokarbamát (vernolát);

(M) 1,2,4-triazin-5-on-származékok, így 4-amino-4,5-dihidro-3-metil-6-fenil-1,2,4-triazin-5-on (metamitron) és 4-amino-6-terc-butil-4,5-dihidro-3-(metil-tio)-1,3,4-triazin-5-on (metribuzin);

(N) benzoészav-típusú herbicid hatóanyagok, így 2,3,6-triklór-benzoészav (2,3,6-TBA), 3,6-diklór-2-metoxi-benzoészav (dicamba) és 3-amino-2,5-diklór-benzoészav (cloramben);

(O) anilid-típusú herbicid hatóanyagok, így N-(butoxi-metil)-klór-2',6'-dietil-acetamid (butaklór), a megfelelő N-metoxi-vegyület (alaklór), a megfelelő N-izopropil-vegyület (propaklór), 3',4'-diklór-propionanilid (propanil) és 2-klór-N-(pirazol-1-il-metil)-acet-2',6'-xilidid (metazaklór);

(P) dihalogén-benzonitril-típusú herbicid hatóanyagok, így 2,6-diklór-benzonitril (diklobenil), 3,5-dibrom-4-hidroxi-benzonitril (bromoxinil) és 3,5-diód-4-hidroxi-benzonitril (ioxinil);

(Q) halogén-alkánkarbonsav-típusú herbicid hatóanyagok, így 2,2-diklór-propionsav (dalapon), triklór-ecetsav (TCA) és sóik;

(R) difenil-éter-típusú herbicid hatóanyagok, így 4-nitro-fenil-2-nitro-4-(trifluor-metil)-fenil-éter (fluorodifen), 5-(2,4-diklór-fenoxi)-2-nitro-benzoészav-metil-észter (bifenox), 2-nitro-5-[2-klór-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoészav (acifluorfen) és sói és észterei, 2-klór-4-(trifluor-metil)-fenil-3-etoxi-4-nitro-fenil-éter (oxifluorfen), 5-[2-klór-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-N-(metil-szulfonil)-2-nitro-benzamid (fomesafen) és 5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-N-(etil-szulfonil)-2-nitro-benzamid (halosafen);

(S) fenoxi-fenoxi-propionát típusú herbicid hatóanyagok, így 2-[4-(4'-trifluor-metil-fenoxi)-fenoxi]-propionsav-metil-észter (trifop-metil), 2-[4-[(5-trifluor-metil)-2-piridinil]-oxi]-fenoxi-propánkarbonsav (fluazifop) és észterei, 2-[4-[(3-klór-5-trifluor-metil)-2-piridinil]-oxi]-fenoxi-propánkarbonsav (haloxifop) és észterei, és 2-[4-[(6-klór-2-kinoxalinil)-oxi]-fenoxi]-propánkarbonsav (xylofop) és észterei;

(T) ciklohexán-dion típusú herbicid hatóanyagok, így 2,2-dimetil-4,6-dioxo-5-[1-[(2-propenil-oxi)-amino]-butilidin]-ciklohexán-karbonsav (alloxydim) és sói, 2-(1-etoxi-imino)-butil-5-[2-(etil-tio)-propil]-3-hidroxi-2-ciklohexen-1-on (setoxydim), 2-[1-(3-klór-alil-oxi-imino)-butil]-5-[2-(etil-tio)-propil]-3-hidroxi-ciklohex-2-en-on (kloproxydim) és 2-(1-etoxi-imino)-butil-3-hidroxi-5-tian-3-il-ciklohex-2-enon (cikloxydim);

(U) szulfonil-karbamid típusú herbicid hatóanyagok, így 2-klór-N-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-amino-karbonil-benzol-szulfonamid (klórszulfuron), 2-[[4,6-dimetil-2-pirimidinil]-amino]-karbonil]-amino]-szulfonil-benzoészav-metil-észter (szulfometuron), 2-[[3-/4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il/-karbonil]-amino]-szulfonil]-benzoészav (met-szulfuron) és észterei;

(V) imidazolidinon típusú herbicid hatóanyagok, így 2-(4,5-dihidro-4-izopropil-4-metil-5-oxo-imidazol-2-il)-kinolin-3-karbonsav (imazaquin), metil-6-(4-izopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-m-toluát és p-toluát izomer (AC 222293);

(W) aril-anilid típusú herbicid hatóanyagok, így 1-metil-etil-N-benzoil-N-(3-klór-4-fluor-fenil)-L-alanin (flamprop-izopropil), etil-N-benzoil-N-(3,4-diklór-fenil)-DL-alaninál (benzoil-prop-etil), N-(2,4-difluor-fenil)-2-[3-(trifluor-metil)-fenoxi]-3-piridin-karboxamid (diflufenican);

(X) aminosav típusú herbicid hatóanyagok, így N-(foszfono-metil)-glicin (glüfozát), DL-homolanin-4-il-metil-foszfinsav (foszfintotricin) és sói és észterei;

(Y) szerves arzénvegyületek, így mononátrium-metán-arzonát (MSAN); és

(Z) egyéb herbicid hatóanyagok, így N,N-dimetil-difenil-acetamid (difenamid), N-(1-naftil)-ftalaminsav (naphtalam), 3-amino-1,2,4-triazol, 2-etoxi-2,3-dihidro-3,3-dimetil-benzofurán-metánszulfonát (etofumezát), 1,4-epoxi-p-met-2-il-2-metil-benzil-éter (cinmetilin) és 2-(2-klór-fenil)-metil-4,4-dimetil-3-izoxazolidino (dimetazon).

Kontakt herbicid hatóanyagokként például a következő vegyületeket használhatjuk: bipiridilium típusú herbicid hatóanyagok, például aktív komponensként 1,1'-dimetil-4,4'-dipiridilium-iont (paraquat-iont) vagy 1,1'-etilén-2,2'-dipiridilium-iont (diquat-iont) tartalmazó vegyületek.

A kiegészítő herbicid hatóanyagot a keverék vagy a kompozíció célszerűen ugyanabban a mennyiségben tartalmazza, mint az a kompozíció, amely az adott vegyületet egyedül hatóanyagként tartalmazza.

A találmányt az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük.

1. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 1. sz. vegyület előállítása

(a) lépés: 2-Klór-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoiil-klorid előállítása

3,69 g 2-klór-5-[2-fluor-4-(trifluor-metil)-6-klór-fenoxi]-benzoésav 20 ml tionil-kloriddal készített oldatát 2 órán át visszafolyatás közben forraljuk. Az oldószer egy részét lepároljuk, majd a koncentrátumot toluol jelenlétében azeotrop desztillációnak vetjük alá. A kívánt savkloridot olajos termék formájában kapjuk.

(b) lépés: N-[2-Klór-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoiil]-N',N'-dimetil-hidrazid előállítása

Az (a) lépés szerint kapott terméket 20 ml vízmentes toluolban oldjuk, és az oldatban hűtés közben, jégfürdőn 1,2 g dimetil-hidrazin 5 ml vízmentes toluollal készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet 6 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd éjszaka át állni hagyjuk. A kapott oldatot éter és víz között megoszlatjuk. A szerves fázist elválasztjuk, vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, majd az oldószert lepároljuk. A kapott sárga, olajos maradékot hideg benzinnel (fp.: 30-40 °C) eldörzsöljük, 2,19 g fehér, szilárd hidrazid-vegyületet kapunk, op.: 115-117 °C.

(c) lépés: Az 1. sz. vegyület előállítása

1 g, a (b) lépés szerint kapott termék és 1,5 g (főlegben vett) etil-p-toluol-szulfonát elegyét 6 órán át 140 °C-on tartjuk. Az ömledéket etil-acetáttal extraháljuk, és az

etil-acetátos oldatot bepároljuk. A kapott ragacsos, olajos anyagot több órán át az oldószer eltávolítása végett kis nyomáson enyhén melegítjük. 0,46 g olajos-gumiszerű anyagot kapunk, ami NMR-spektrum és analitikai adatok alapján az I. táblázatban feltüntetett 1. sz. vegyületnek bizonyult.

2. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 2. sz. vegyület előállítása

1 g, az 1. példa (b) lépése szerint előállított N-[2-klór-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoiil]-N',N'-dimetil-hidrazidot 15 ml etanolban oldunk, és az oldathoz 1,5 ml (főlegben vett) benzil-bromidot adunk. A kapott oldatot 4 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 2 napig állni hagyjuk. Az oldatot bepároljuk, és az olajos-gumiszerű maradékot először éterrel, majd ciklohexánnal eldörzsöljük. 0,67 g sárgásfehér, szilárd terméket kapunk; op.: 68-71 °C.

3. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 3. sz. vegyület előállítása

(a) lépés: 2-Nitro-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoiil-klorid előállítása

1,9 g 2-nitro-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoésav 10 ml tionil-kloriddal készített oldatát 2 órán át visszafolyatás közben forraljuk. Az oldatot bepároljuk, és a maradékot azeotrop desztillációnak vetjük alá. A kívánt savkloridot olajos anyagként kapjuk.

(b) lépés: N-[2-nitro-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoiil]-N',N'-dimetil-hidrazid előállítása

Az (a) lépés szerint kapott terméket 15 ml toluolban oldjuk, és az oldatba hűtés közben, jégfürdőn 0,6 g dimetil-hidrazid 5 ml toluollal készített oldatát csepegtetjük. Az elegyet további 1,5 órán át keverjük, majd a kapott oldatot főlegben vett vízbe öntjük. A vizes elegyet éterrel extraháljuk. Az extraktumot mossuk, szárítjuk, bepároljuk, és a félig szilárd maradékot benzinnel (fp.: 30-40 °C) eldörzsöljük. 1,66 g sárgásfehér, szilárd anyagot kapunk, ami NMR-spektrum alapján a kívánt hidrazid-származéknak bizonyult.

(c) lépés: A 3. sz. vegyület előállítása

1 g, a 3. példa (b) lépése szerint kapott termék és etil-p-toluol-szulfát elegyét 6 órán át 140 °C-on tartjuk. Az ömledéket ciklohexánnal eldörzsöljük, és a kapott gumiszerű szilárd anyagot 8 órán át csökkentett nyo-

máson 80 °C-on szárítjuk. A kapott termék elemi analízis alapján a 3. sz. vegyületnek bizonyult.

4. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 4. sz. vegyület előállítása

1 g, a 3. példa (b) lépése szerint kapott N-(2-nitro-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoi)-N',N'-dimetil-hidrazidot etanolban oldunk, és az oldatba 1,5 ml (főlegben vett) benzil-bromidot csepegtetünk. Az elegyet 2 órán át keverjük, majd éjszakán át állni hagyjuk. Az oldószert lepároljuk, és a narancsvöröses barna olajos maradékot éterrel, majd benzinnel (fp.: 40-60 °C) eldörzsöljük. 0,81 g sárgás, szilárd terméket kapunk; op.: 93-96 °C.

5. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 5. sz. vegyület előállítása

0,69 g N-(2-nitro-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoi)-N',N'-dimetil-hidrazidot [a 3. példa (b) lépésében ismertetett eljárással előállított termék] 4 ml metanolban oldunk, és az oldatba 2 ml (főlegben vett) metil-jodidot csepegtetünk. Az elegyet 3 órán át keverés és visszafolyatás közben forraljuk, majd bepároljuk. A kapott ragacsos, sárgás, szilárd maradékot először éterrel, majd hexánnal eldörzsöljük. 0,55 g sárga, szilárd terméket kapunk; op.: 150-153 °C.

6. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 6. sz. vegyület előállítása

Az 5. példában leírtak szerint járunk el, de metil-jodid helyett dimetil-szulfátot használunk, és a hexános eldörzsölést elhagyjuk. A kapott termék lúgos vizes oldata jodidformájú ioncserélő gyantán átvezetve átalakítjuk az 5. sz. vegyületté.

7. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 7. sz. vegyület előállítása

(a) lépés: 2-Nitro-5-[2,6-difluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoi-klorid előállítása

1,3 g 2-nitro-3-[2,6-difluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoesav és 10 ml tionil-klo-

rid elegyét 1 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A kapott oldatot betöményítjük, majd toluol jelenlétében azeotróp desztillációnak vetjük alá. A kívánt savkloridot olajos termékként kapjuk.

(b) lépés: N-(2-Nitro-5-[2,6-difluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoi)-N',N'-dimetil-hidrazid előállítása

A 7. példa (a) lépése szerint kapott terméket 10 ml toluolban oldjuk, és az oldatba jeges hűtés közben 0,44 g N,N'-dimetil-hidrazin körülbelül 2,3 ml toluollal készített oldatát csepegtetjük. A kapott oldatot 4 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd éjszakán át állni hagyjuk. Az elegyet bepároljuk, az olajos maradékhoz vizet adunk, és a vizes elegyet éterrel extraháljuk. Az extraktumot vízzel és vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, szárítjuk, bepároljuk, és az olajos maradékot benzinnel (fp.: 40-60 °C) eldörzsöljük. 0,83 g lőrtfehér, szilárd terméket kapunk, amelynek szerkezetét NMR spektrum alapján azonosítjuk.

(c) lépés: A 7.sz. vegyület előállítása

0,47 g, a 7. példa (b) lépése szerint kapott N-(2-nitro-3-[2,6-difluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoi)-N',N'-dimetil-hidrazidot 10 ml toluolban oldunk, és az oldatba 0,15 g dimetil-szulfát 5 ml toluollal készített oldatát csepegtetjük. A kapott oldatot 4 órán át visszafolyatás közben forraljuk, majd éjszakán át állni hagyjuk. Az oldatot forgó bepárlókészülékben bepároljuk, és az olajos maradékot éterrel eldörzsöljük. A kapott barna szilárd anyagot csökkentett nyomáson 90 °C-on szárítjuk. 0,39 g terméket kapunk; op.: 139-143 °C.

8. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 8. sz. vegyület előállítása

1,0 g az 1. példa (b) lépése szerint előállított N-(2-klór-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoi)-N',N'-dimetil-hidrazidot 5 ml metanolban oldunk, és az oldatához 3 ml (főlegben vett) metil-jodidot adunk. Az oldatot 5 órán át visszafolyatás közben forraljuk, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az oldószert lepároljuk, és a ragacsos, narancsvöröses, szilárd anyagot éterrel eldörzsöljük. 1,20 g lőrtfehér terméket kapunk; op.: 151-154 °C.

9. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 9. sz. vegyület előállítása

(a) lépés: N-(2-Klór-5-[2,6-difluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoil)-N',N'-dimetil-hidrazid előállítása

Ezt a vegyületet a 7. példa (a) és (b) lépésében leírt módon állítjuk elő 2-klór-5-[2,6-difluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoéssavból kiindulva. 0,83 g fehér, szilárd terméket kapunk, amelynek szerkezetét elemi analízis és NMR-spektrum alapján azonosítjuk.

(b) lépés: A 9. sz. vegyület előállítása

A 9. példa (a) lépése szerint kapott terméket 7 ml vízmentes toluolban oldjuk, és az oldathoz 0,2 g dimetil-szulfát 3 ml vízmentes toluollal készített oldatát adjuk. Az elegyet 4,5 órán át visszafolyatás közben forraljuk, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az elegyet bepároljuk, a kapott olajos-szilárd maradékhoz étert és benzint adunk, és a kivált szilárd anyagot leszűrjük. Ez a szilárd anyag állás közben gumiszerűvé válik. A gumiszerű anyagot szárítószekrényben, csökkentett nyomáson kb. 70 °C-on szárítjuk. 0,50 g barna, porszerű anyagot kapunk; op.: 146-149 °C.

10. példa

A II. táblázatban feltüntetett 10. sz. vegyület előállítása

(a) lépés: N'-(2-Nitro-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-6-klór-fenoxi]-benzoil)-amino-morfolin előállítása

2,28 g 2-nitro-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoéssavból a 3. példa (a) lépésében leírt eljárással savkloridot készítünk. A kapott olajos savkloridot 20 ml toluolban oldjuk, és az oldatot sós jégfürdőn 10 °C-nál alacsonyabb hőmérsékletre hűtjük. Az oldathoz 2 ml trietil-amint adunk, majd 1,23 g N-amino-morfolin oldatát csepegtetjük a 10 °C-nál alacsonyabb hőmérsékletű elegybe. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, és éjszakán át állni hagyjuk. A kapott oldatot vízbe öntjük, és a vizes elegyet éterrel extraháljuk. Az extraktumot mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A kapott sárga, szilárd maradékot hideg éterrel kezeljük. 1,88 g fehér, szilárd terméket kapunk; op.: 92-95 °C.

(b) lépés: A 10. sz. vegyület előállítása

1 g, a 11. példa (a) lépése szerint kapott termék és 7,2 g metil-p-toluol-szulfát elegyét 8 órán át 140 °C-on tartjuk. Az ömledéket lehűlés után éterrel, majd pentánnal

eldörzsöljük. A kivált fehér, szilárd anyagot leszűrjük és levegőn szárítjuk. 0,83 g terméket kapunk, ami olvadás helyett szublimál. A termék elemi analízis és NMR spektrum alapján a 10. sz. vegyületnek bizonyult.

11. példa

A II. táblázatban feltüntetett 11. sz. vegyület előállítása

1 g 2-klór-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoéssavból az 1. példa (a) lépésében leírt eljárással savkloridot készítünk, és a savkloridba szobahőmérsékleten 0,28 g N-amino-morfolint, majd főlegesen vett (1,5 g) metil-p-toluol-szulfonátot csepegtetünk. A reakcióelegyet keverjük, ezután 2 órán át körülbelül 160 °C-on, majd további 2 órán át 185 °C-on ömlesztjük. A terméket etil-acetáttal kivonjuk, az extraktumot szűrjük, és a szűrletet bepároljuk. 0,98 g narancsvörös, olajos terméket kapunk, ami elemi analízis és NMR spektrum alapján a 11. sz. vegyületnek bizonyult.

12. példa

A II. táblázatban feltüntetett 12. sz. vegyület előállítása

(a) lépés: N'-(2-Klór-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoil-amino)-piperidin előállítása

1 g 2-klór-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoéssavból az 1. példa (a) lépésében leírt eljárással savkloridot készítünk. Az olajos savkloridot vízmentes toluolban oldjuk, és az oldathoz jeges hűtés közben 0,5 ml trietil-amint adunk. A kapott oldatba keverés közben, körülbelül 5 °C-on 0,5 g N-amino-piperidin 5 ml vízmentes toluollal készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet 1 órán át 10 °C-on meg nem hálódó hőmérsékleten keverjük, majd vízbe öntjük. A vizes elegyet éterrel extraháljuk. Az extraktumot mossuk, bepároljuk, és az olajos maradékot pentánnal eldörzsöljük. 0,99 g fehér, szilárd terméket kapunk; op.: 106-109 °C.

(b) lépés: A 12. sz. vegyület előállítása

0,69 g, a 12. példa (a) lépése szerint kapott termék és 0,57 g p-metil-szulfonát elegyét 6 órán át 140 °C-on keverjük, majd az ömledéket éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. A kapott üvegszerű anyagot éterrel, majd benzinnel eldörzsöljük, és a ragacsos, fehér, szilárd maradékhoz kevés etil-acetátot adunk. 0,58 g fehér, szilárd terméket kapunk; op.: 155-158 °C.

13. példa

A II. táblázatban feltüntetett 13. sz. vegyület előállítása

(a) lépés: N-(2-Nitro-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoil-amino)-piperidin előállítása

2,28 g 2-nitro-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoésavból a 3. példa (a) lépésében leírt módon savkloridot készítünk. A savkloridot 20 ml vízmentes toluolban oldjuk, és az oldatot sós jégfürdőn hűtjük. Az oldatba hűtés közben, 10 °C-ot meg nem haladó hőmérsékleten 2 ml trietil-amint, majd 1,2 g N-amino-piperidin vízmentes toluollal készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet keverjük, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az elegyet vízbe öntjük, és etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumot mossuk, szárítjuk és belöményítjük. A kapott olajos maradékot nagynyomású folyadékkromatográfiás úton tisztítjuk, eluálószerként éter, hexán és ecetsav elegyét használjuk. 1,5 g fehér, szilárd terméket kapunk; op.: 65-68 °C.

(b) lépés: A 13. sz. vegyület előállítása

0,9 g, a 13. példa (a) lépése szerint kapott termék és 0,5 g metil-p-toluol-szulfát elegyét 4 órán át 140 °C-on tartjuk, majd az ömledéket éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az ömledéket etil-acetátban oldjuk, és az oldatot szilárd anyag kiválásáig betöményítjük. A kivált szilárd anyagot leszűrjük, és pentánnal, majd éterrel mossuk. Ekkor a termékből sűrű olaj képződik. Az olajat ismét etil-acetátban oldjuk, az oldatot csontszénnel derítjük, szűrjük, és magnézium-szulfát fölött szárítjuk. Az etil-acetátos oldatból 0,72 g törtfehér, szilárd, szublimáló terméket különítünk el.

14. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 14. sz. vegyület előállítása

1 g, az 1. példa (b) lépésében leírt módon előállított N-(2-klór-5-[2-klór-6-fluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoil)-N',N'-dimetil-hidrazidot 10 ml vízmentes toluolban oldjuk, és az oldathoz 0,31 g dimetil-szulfát 3 ml vízmentes toluollal készített oldatát adjuk. A reakcióelegyet 4,5 órán át keverés és visszafolytatás közben forraljuk, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután az oldatot bepároljuk. A kapott szilárd maradékot dietil-éterrel kétszer mossuk, és levegőn szárítjuk. 1,09 g szilárd terméket kapunk; op.: 172-174 °C. A termék NMR spektruma megfelel a várt szerkezetnek.

15. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 15. sz. vegyület előállítása

1,22 g, a 7. példa (b) lépése szerint előállított N-(2-nitro-5-[2,6-difluor-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoil)-N',N'-dimetil-hidrazid és 1,8 g etil-p-toluol-szulfát elegyét 2 órán át körülbelül 140 °C-on tartjuk. Az ömledéket éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk, majd újabb 8 órára körülbelül 140 °C-ra melegítjük. A kapott viszkózus, olajos anyagot először dietil-éter és benzín elegyével, majd ciklohexánnal eldörzsöljük. Ragacsos, barnásfehér szilárd anyagot kapunk, amit dekantálással elkülönítünk. Az így kapott 1,04 g termék NMR spektrum és tömegspektrum alapján a 15. sz. vegyületnek bizonyult.

16. példa

A herbicid hatás vizsgálata

Az I. és II. táblázatban felsorolt vegyületek herbicid aktivitását a következőképpen vizsgáltuk:

A vizsgálandó hatóanyagot 0,4 tömeg% felületaktív anyagot [a felületaktív anyag 3,6 tömegrész Tween 20 (20 mól etilén-oxid szorbitán-lauráttal képezett kondenzációs termék) és 1 tömegrész Span 80 (szorbitán-mono-laurát) keveréke] tartalmazó metil-ciklohexanon emulzióban (4 tömeg%-os emulzió) oldottuk. Szükség esetén az emulzióhoz üveggyöngyöket is adtunk. Az emulzió összletforgatát vízzel 5 ml-re állítottuk be, és az elegyet a hatóanyag teljes mértékű feloldódásáig ráztuk. Szükség esetén az üveggyöngyöket kiszűrjük, majd a kapott emulziót vízzel 45 ml-re hígítottuk. Az egyes kísérletekhez az így kapott permetleveket használtuk fel.

A kikelés utáni herbicid hatás vizsgálata során a permetlevekekkel 1000 liter/hektár mennyiségben cserepekben termesztett fiatal növényeket permeteztünk be, majd 13 nap elteltével kezeletlen kontrollokkal összehasonlítva meghatároztuk a növények károsodásának mértékét. A károsodás mértékét 0 és 5 közötti számskálával jellemeztük, ahol az egyes számadatok jelentése a következő volt:

- 0: 0-10 %-os károsodás,
- 1: 11-25 %-os károsodás,
- 2: 26-50 %-os károsodás,
- 3: 51-80 %-os károsodás,
- 4: 81-95 %-os károsodás,
- 5: 96-100 %-os károsodás,

A kikelés előtti herbicid hatás vizsgálata során a vizsgálandó növények magvairól komposztal töltött műanyag láca felületére helyeztük, és a magvakat 1000 liter/hektár mennyiségben bepermeteztük a fentiek szerint előállított permetlevekekkel. Ezután a mag-

vakal friss komposztréteggel fedtük be. 20 nap elteltével kezeletlen kontrollokkal összehasonlítva meghatároztuk a kikelt növények károsodásának mértékét. A károsodás mértékét 0 és 5 közötti számskálával jellemeztük, 5 ahol az egyes szám adatok jelentése a fenti.

Az eredményeket a III. táblázatban közöljük.

A III. táblázatban használt betűjelzések	
jelentése a következő:	10
E: kikelés előtti hatás	
U: kikelés utáni hatás	
Cr: cukorrépa	
Rp: repce	
Gy: gyapot	15
Sz: szójabab	
Ku: kukorica	
Öb: őszi búza	
Ri: rizs	
Sn: Senecio vulgaris	20
Ip: Ipomoea purpurea	
Am: Amaranthus retroflexus	
Pi: Polygonum aviculare	
Ca: Chenopodium album	
Ga: Galium aparine	25
Xa: Xanthium spinosum	
Ab: Abutilon theophrasti	
Co: Cassia obtusifolia	
Av: Avena sativa	
Dg: Digitalis sanguinalis	30
Al: Alopecurus myosuroides	
St: Setaria viridis	
Ec: Echinochloa crus-galli	
Sh: Sorghum halepense	
Ag: Agropyron repens	35
Cn: Cyperus rotundus	

III. táblázat

A vegyület sor-száma	Hatóanyag-mennyiség kg/ha	A kezelési módja	Herbicid aktivitás																									
			Cr	Rp	Gy	Sz	Ku	Öb	Ri	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Ga	Xa	Ab	Co	Av	Dg	Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn		
1.	0.1	E	5	5	2	3	4	3	2	5	3	5	5	5	2	4	5	5	4	5	4	5	5	5	5	5	0	
2.	0.2	E	4	3	3	2	2	1	0	5	3	5	5	5	-	3	3	1	1	1	3	3	0	3	3	2	0	
3.	0.1	U	1	1	5	4	3	4	2	2	5	5	5	5	3	5	5	2	1	1	1	2	2	5	4	1	1	
4.	1.0	E	5	5	3	3	5	4	5	5	3	5	2	5	-	3	5	5	5	4	3	4	5	5	5	1	1	
5.	0.1	U	3	5	4	3	3	2	2	5	5	5	5	5	5	4	5	1	2	2	1	4	0	3	3	2	1	
6.	0.1	E	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	-	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	4	4	
7.	0.1	U	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	5	5	4	4	4	4	4	5	5	5	3	3	
8.	0.1	E	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4	4	4	5	5	5	4	0	
9.	0.1	U	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	-	3	5	5	3	3	2	2	3	3	4	2	1	
10.	0.2	E	5	5	4	4	2	1	3	5	5	5	5	5	5	4	4	1	1	1	3	1	4	1	2	4	0	
11.	0.2	U	4	4	4	3	2	2	2	1	2	5	5	5	-	4	5	4	1	1	2	3	3	1	4	2	1	
12.	0.2	E	2	3	1	3	3	2	1	4	3	3	4	5	2	1	5	3	2	2	2	3	0	2	3	1	2	
13.	0.2	U	3	3	5	3	3	2	3	5	3	3	3	5	3	5	3	3	3	2	1	3	4	5	4	5	0	
14.	0.1	E	2	5	0	1	5	3	1	5	5	5	5	5	-	5	5	1	1	2	3	4	0	2	1	1	0	
15.	0.1	U	2	2	4	4	5	3	2	5	4	5	5	5	0	4	5	4	5	3	2	5	5	5	5	1	0	
16.	0.11	E	5	5	5	0	4	5	1	0	5	5	5	5	4	4	4	0	1	4	1	2	3	3	3	1	0	
5.	0.0025	U	5	4	2	3	4	2	2	5	4	5	5	5	3	4	5	4	4	4	2	5	4	5	5	3	0	
5.	0.01	E	0	0	0	2	0	0	2	2	1	3	2	4	0	0	0	0	0	1	0	1	-	0	0	0	0	
5.	0.01	U	1	0	4	3	2	2	2	4	3	5	2	3	0	3	5	2	2	1	1	2	3	1	0	0	0	

17. példa

Az I. táblázatban feltüntetett 16. sz. vegyület előállítása

(a) lépés: 2-(Trifluor-metil)-5-[2-fluor-4-(trifluor-metil)-6-klór-fenoxi]-benzoi-klorid előállítása

0,14 g 2-(Trifluor-metil)-5-[2-fluor-4-(trifluor-metil)-6-klór-fenoxi]-benzoesavat (a 75 377 sz. európai közzétételi iratban ismertelt eljárással előállított vegyület) 5 ml tionil-kloridban oldunk, és az oldatot 1 órán át visszafolyatás közben forraljuk. Az elegyet betöményítjük, a koncentrátumhoz toluolt adunk, majd az oldatot azeotrop desztillációnak vetjük alá. A kívánt savkloridot olajos terméként kapjuk.

(b) lépés: N-(2-(Trifluor-metil)-5-[2-fluor-4-(trifluor-metil)-6-klór-fenoxi]-benzoi)-N',N'-dimetil-hidrazid előállítása

Az (a) lépésben kapott savklorid 4 ml vízmentes toluóllal készített oldatához jeges hűtés közben 0,042 g dimetil-hidrazin 1,5 ml vízmentes toluóllal készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet keverés közben szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az oldatot dietil-éter és víz között megosztjuk. A szerves fázist elválasztjuk, vízzel mossuk, magnézium-szulfát fölött szárítjuk, majd bepároljuk. A kapott olajos maradékot preparatív szilikagél-vékonyrétegen kromatografáljuk, eluálószerként 60:40:5 térfogatarányú dietil-éter : hexán : ecetsav elegyet használunk. A kívánt terméket a középső sávból különítjük el. 0,05 g hidrazin-vegyületet kapunk.

(c) lépés: A 16. sz. vegyület előállítása

0,05 g, a (b) lépés szerint kapott termék 3 ml toluóllal készített oldatához 0,016 g dimetil-szulfát 1 ml toluóllal készített oldatát adjuk. A reakcióelegyet 3 órán át keverés és visszafolyatás közben forraljuk, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. A reakcióelegyet bepároljuk, és a ragacsos, olajos maradékot dietil-éterrel, majd benzinnel eldörzsöljük. A képződött félig szilárd anyagot kiszűrjük. 0,075 g 16. sz. vegyületet kapunk.

18. példa

Nedvesíthető porkészítmény előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, vízzel könnyen hígítható és vizes hígítás után permetezésre alkalmas nedvesíthető porkészítményt:

(I) általános képletű

vegyület	80 tömeg%
Nátrium-lignin-szulfonát	5.0 tömeg%
Nátrium-lauril-szulfát	2.0 tömeg%
Kaolinit	13 tömeg%

5

19. példa

Oldható szemcsés készítmény előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, vízzel könnyen hígítható és vizes hígítás után permetezéssel felvihető készítményt:

(I) általános képletű vegyület	80 tömeg%
Nátrium-lignin-szulfát	5 tömeg%
Nátrium-hidrogén-karbonát	15 tömeg%

20

20. példa

Emulgeálható koncentrátum előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, vízzel könnyen hígítható és vizes hígítás után permetezéssel felvihető készítményt:

(I) általános képletű vegyület	10.0 tömeg%
Synperonic NP13 (nonil-fenol etilén-oxiddal képezett kondenzátuma)	2.5 tömeg%
Kalcium-dodecil-benzol-szulfonát	2.5 tömeg%
Aromasol II (alkil-benzolok keveréke)	ad 100.0 tömeg%

40 21. példa

Emulgeálható koncentrátum előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, vízzel könnyen hígítható és vizes hígítás után permetezéssel felvihető készítményt:

(I) általános képletű vegyület	1.0 tömeg%
50 Synperonic OP10 (oktil-fenol etilén-oxiddal képezett kondenzátuma)	3.0 tömeg%
Kalcium-dodecil-benzol-szulfonát	2.0 tömeg%
55 Aromasol II (alkil-benzolok keveréke)	ad 100.0 tömeg%

60

22. példa

Nedvesíthető porkészítmény előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, vízzel könnyen

65

hígítható és vizes hígítás után permetezéssel felvihető nedvesíthető porkészítményt:

(I) általános képletű

vegyület	25.0 tömeg%
Szilícium-dioxid	10.0 tömeg%
Nátrium-lignin-szulfonát	5.0 tömeg%
Nátrium-lauril-szulfát	2.0 tömeg%
Kaolinit	ad 100.0 tömeg%

23. példa

Nedvesíthető porkészítmény előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, vízzel könnyen hígítható és vizes hígítás után permetezéssel felvihető nedvesíthető porkészítményt:

(I) általános képletű

vegyület	1.0 tömeg%
Nátrium-ligninszulfonát	5.0 tömeg%
Nátrium-lauril-szulfát	2.0 tömeg%
Kaolinit	92.0 tömeg%

24. példa

Nedvesíthető porkészítmény előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, vízzel könnyen hígítható és vizes hígítás után permetezéssel felvihető nedvesíthető porkészítményt:

(I) általános képletű

vegyület	40.0 tömeg%
Szilícium-dioxid	20.0 tömeg%
Kalcium-ligninszulfonát	5.0 tömeg%
Nátrium-lauril-szulfát	2.0 tömeg%
Kaolinit	33.0 tömeg%

25. példa

Szuszpenziós koncentrátum előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, vízzel könnyen hígítható és vizes hígítás után permetezéssel felvihető szuszpenziós koncentrátumot:

(I) általános képletű

vegyület	1.0 tömeg%
Aromasol H (alkil-benzolok keveréke)	10.0 tömeg%
Toluol-di-izocianát	3.0 tömeg%
Etilén-diamin	2.0 tömeg%
Poli(vinil-alkohol)	2.0 tömeg%
Bentonit	1.5 tömeg%
Keltrol (poliszacharid)	0.1 tömeg%
Víz	80.4 tömeg%

26. példa

Szuszpenziós koncentrátum előállítása

5 A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, vízzel könnyen hígítható és vizes hígítás után permetezéssel felvihető szuszpenziós koncentrátumot:

(I) általános képletű

10	vegyület	20.0 tömeg%
	Synperonic NPE1800 (alkoxilezett alkil-fenol)	2.0 tömeg%
	Propilén-glikol	10.0 tömeg%
15	Bentonit	2.0 tömeg%
	Keltrol (poliszacharid)	0.1 tömeg%
	Proxel (baktericid hatóanyag)	0.1 tömeg%
	Víz	ad 100.0 tömeg%

27. példa

Szuszpenziós koncentrátum előállítása

25 A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, vízzel könnyen hígítható és vizes hígítás után permetezéssel felvihető szuszpenziós koncentrátumot:

(I) általános képletű

30	vegyület	20.0 tömeg%
	Morwet D425 (nátrium-naftalin-szulfát és formaldehid kondenzátuma)	2.0 tömeg%
	Propilén-glikol	10.0 tömeg%
35	Bentonit	2.0 tömeg%
	Keltrol (poliszacharid)	0.1 tömeg%
	Proxel (baktericid hatóanyag)	0.1 tömeg%
	Víz	ad 100.0 tömeg%

40

28. példa

Oldatkonzentrátum előállítása

45 A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, vizes hígítás után permetezéssel felvihető oldatkonzentrátumot:

(I) általános képletű

50	vegyület	25.0 tömeg%
	Nátrium-hidroxid	3.0 tömeg%
	Víz	ad 100.0 tömeg%

55

29. példa

Az (I) általános képletű vegyületek és a 2 056 438A sz. nagy-britanniai közzétételi iratban ismertetett rokonszerkezetű származékok herbicid hatásának összehasonlítása

Az összehasonlító vizsgálatokba a 2 056 438A sz. nagy-britanniai közzétételi iratban ismertetett vegyületek közül a következőket vontuk be:

.A* vegyület: N-(2-nitro-5-[2-klór-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoi)-N',N'-dimetil-hidrazid-metajodid (ez a vegyület szerkezetileg abban tér el az I. táblázatban feltüntetett 5. sz. vegyülettől, hogy a fenoxicsop-

port 6-os helyzetéhez nem kapcsolódik fluoratom); és

.B* vegyület: N-(2-klór-5-[2-klór-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-benzoi)-N',N'-dimetil-hidrazid-metajodid (ez a vegyület szerkezetileg abban tér el az I. táblázatban feltüntetett 8. sz. vegyülettől, hogy a fenoxicsop- 6-os helyzetéhez nem kapcsolódik fluoratom).

A vegyületek herbicid aktivitását a 16. példában leírtak szerint vizsgáltuk. A vizsgált vegyületek összehatását a 16. példában felsorolt 24 növényen meghatározott aktivitási kódszámok összegével jellemeztük. Az eredményeket a IV. táblázatban közöljük.

IV. táblázat

A vegyület jele	A hatóanyag menyi- sége kg/hektár	Aktivitási kódszámok összege	
		Kikelés előtt	Kikelés után
.A*	0.2	76	107
5.	0.1	113	117
.B*	0.25	60	42
8.	0.1	102	90

A IV. táblázat adataiból megállapítható, hogy a találmány szerinti kompozíciók hatóanyagai az összehasonlító vegyületekénél lényegesen kisebb mennyiségben felvive is lényegesen erősebb herbicid hatást fejtenek ki, mint a 2 056 438A sz. nagy-britanniai közzétételi iratban ismertetett rokonszerkezetű származékok.

Egy további, a 16. példában leírt módon végzett kísérletsorozatban az .A* vegyület és az I. táblázatban feltüntetett 6. sz. vegyület herbicid aktivitását hasonlítottuk össze. Mindkét vegyületet azonos, igen kis mennyiségben vittük fel. A kísérletsorozat eredményeit az V. táblázatban közöljük. Az V. táblázat adataiból megállapítható, hogy a 6. sz. vegyület herbicid aktivitása lényegesen meghaladja az .A* vegyületét.

V. táblázat

A vegyület jele	Hatóanyag-mennyiség kg/ha	A kezelésmódja	Herbicidek aktivitás																								Összesen
			Cr	Rp	Gy	Sz	Ku	Öb	Ri	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Ga	Xa	Ab	Co	Av	Dg	Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn	
6.	0.05	E	5	4	3	1	5	1	4	5	4	5	0	5	2	3	5	5	5	3	4	5	5	5	5	0	91
		U	5	5	5	3	5	3	2	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3	4	5	5	5	4	1	1	98
		E	0	0	0	0	0	0	0	5	0	5	0	5	0	0	5	4	0	2	0	5	1	3	0	0	35
	0.01	U	4	5	5	4	3	1	0	5	5	5	2	5	2	3	5	1	-	1	2	2	2	1	1	0	62
		E	4	1	0	0	2	0	1	5	2	4	0	5	0	3	5	4	2	4	0	5	4	5	5	0	61
		U	5	4	5	3	3	1	1	5	4	5	3	5	3	4	5	2	0	2	1	5	1	2	1	0	70
A	0.05	E	4	1	0	0	2	0	1	5	2	4	0	5	0	3	5	4	2	4	0	5	4	5	5	0	61
		U	5	4	5	3	3	1	1	5	4	5	3	5	3	4	5	2	0	2	1	5	1	2	1	0	70
		E	0	0	0	0	1	0	0	4	0	3	0	2	0	1	0	1	0	1	0	1	0	0	0	-	14
	0.01	U	2	3	5	4	3	1	0	3	2	5	1	5	1	3	4	0	1	2	0	2	2	1	0	0	50

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Herbicid kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,00025-90 tömeg% (I) általános képletű difenil-éter-származékot tartalmaz - a képletben

R^1 és R^2 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent, vagy a közbezárt nitrogén-atommal együtt egy nitrogénatomot, négy vagy öt szénatomot és adott esetben egy oxigénatomot tartalmazó telített heterociklusos csoportot alkotnak,

R^3 1-4 szénatomos alkilcsoportot vagy fenil-(1-3 szénatomos alkil)-csoportot jelent,

R^4 halogénatomot, nitrocsoporthoz vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

R^5 halogénatomot jelent, és

Z^- mezőgazdaságilag elfogadható aniont, előnyösen halogenid, metil-szulfát vagy p-toluol-szulfát aniont képvisel -

szilárd vagy folyékony, szerves vagy ásványi higítószerrel, előnyösen vízzel, alkil-benzolokkal, agyagásványokkal vagy szilícium-dioxiddal, és adott esetben felületaktív anyaggal, előnyösen alkil-fenol - alkilén-oxid kondenzátummal, nátrium-naftalin-szulfát - formaldehid kondenzátummal, kalcium-dodecyl-benzol-szulfonáttal, nátrium-lauril-szulfáttal vagy nátrium-ligninszulfonáttal együtt.

2. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületeket tartalmaz, amelyekben R^1 és R^2 metil- vagy etilcsoportot és R^3 metil-, etil- vagy benzilcsoportot jelent.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületeket tartalmaz, amelyekben R^5 klóratomot vagy fluoratomot jelent.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületeket tartalmaz, amelyekben R^4 nitrocsoporthoz, klóratomot vagy trifluor-metil-csoportot jelent.

5. Az 1. igénypont szerinti herbicid-kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként

N -[5-(2-klór- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -tetrafluor-p-tolil-oxi)-2-nitro-benzamido]- N -metil-piperidiniumsót, 2-klór-5-(2-klór- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -tetrafluor-p-tolil-oxi)- N,N,N -trimetil-benzoil-hidraziniumsót, N,N -dimetil- N -etil-2-nitro-5-($\alpha,\alpha,\alpha,2,6$ -pentafluor-p-tolil-oxi)-benzoi-hidraziniumsót, 2-klór-5-(2-klór- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -tetrafluor-p-tolil-oxi)- N -etil- N,N -dimetili-benzoi-hidraziniumsót, N -benzil-2-klór-5-(2-klór- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -tetrafluor-p-tolil-oxi)- N,N -dimetil-benzoi-hidraziniumsót, 5-(2-klór- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -tetrafluor-p-tolil-oxi)- N -etil- N,N -dimetil-2-nitro-benzoi-hidraziniumsót, N -benzil-5-(2-klór- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -tetrafluor-p-tolil-oxi)- N,N -dimetil-2-nitro-benzoi-hidraziniumsót, 5-(2-klór- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -tetrafluor-p-tolil-oxi)- N,N,N -trimetil-2-nitro-benzoi-hidraziniumsót, N,N,N -trimetil-2-nitro-5-($\alpha,\alpha,\alpha,2,6$ -pentafluor-oxi)-benzoi-hidraziniumsót, 2-klór-5-(2-klór- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -tetrafluor-p-tolil-oxi)- N,N,N -trimetil-benzoi-hidraziniumsót, N -[5-(2-klór- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -tetrafluor-p-tolil-oxi)-2-nitro-benzamido]- N -metil-morfoliniumsót, N -[2-klór-5-(2-klór- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -tetrafluor-p-tolil-oxi)-benzamido]- N -metil-morfoliniumsót, vagy N -[2-klór-5-(2-klór- $\alpha,\alpha,\alpha,6$ -tetrafluor-p-tolil-oxi)-benzamido]- N -metil-piperidiniumsót tartalmaz.

6. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására - a képletben

R^1 és R^2 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent, vagy a közbezárt nitrogén-atommal együtt egy nitrogénatomot, négy- vagy öt szénatomot és adott esetben egy oxigénatomot tartalmazó telített heterociklusos csoportot alkotnak,

R^3 1-4 szénatomos alkilcsoportot vagy fenil-(1-3 szénatomos alkil)-csoportot jelent,

R^4 halogénatomot, nitrocsoporthoz vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

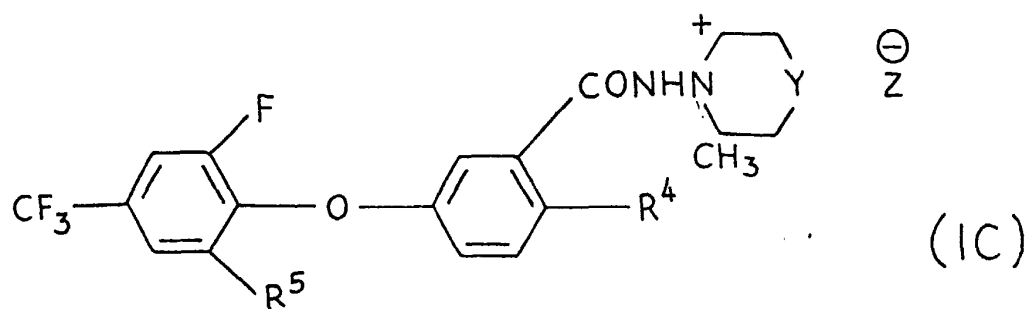
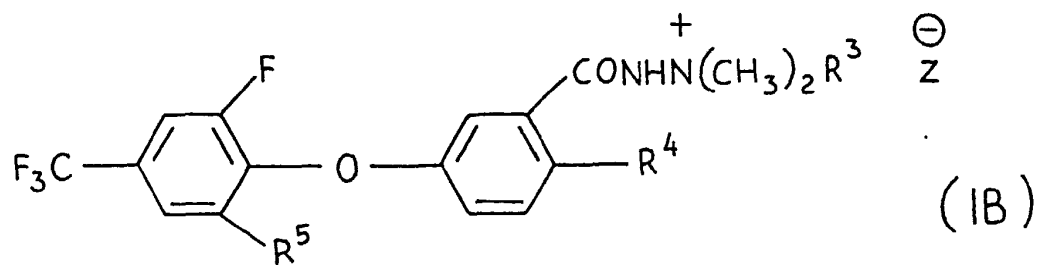
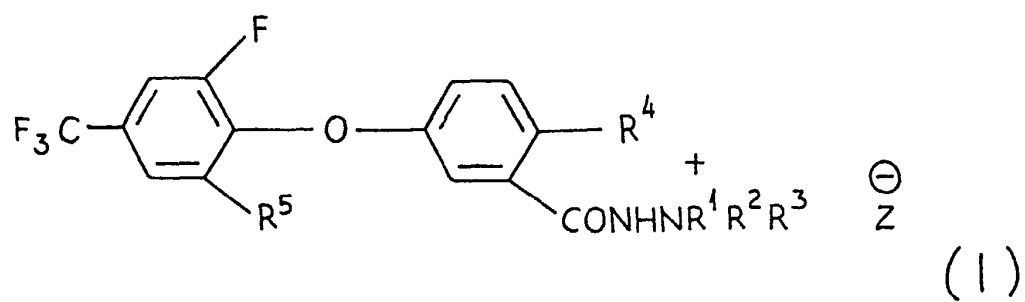
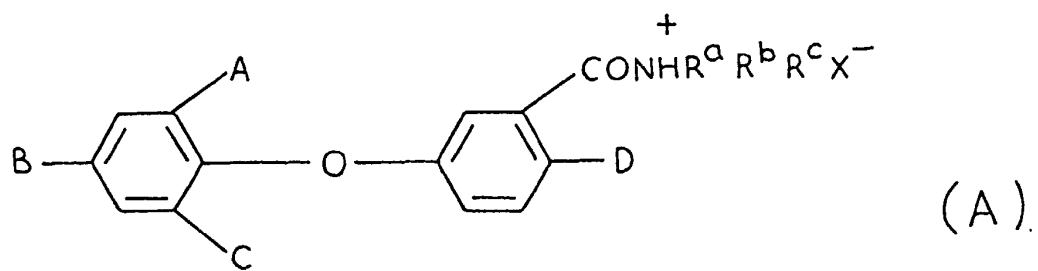
R^5 halogénatomot jelent, és

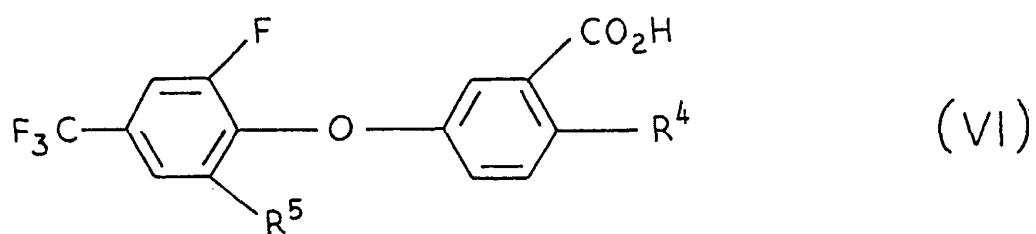
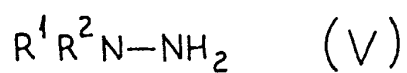
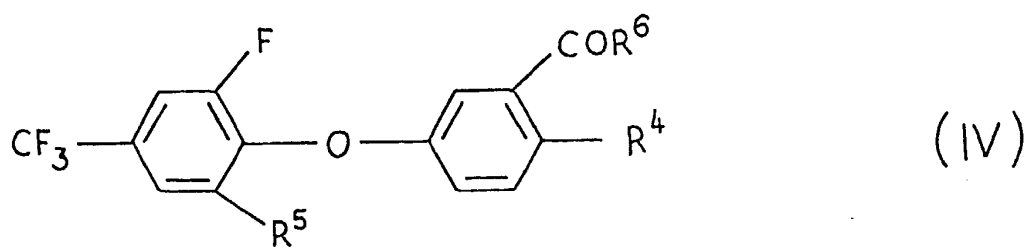
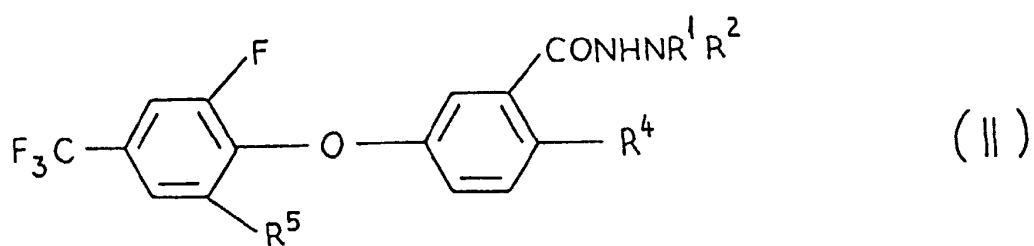
Z^- mezőgazdaságilag elfogadható aniont képvisel -

azzal jellemezve, hogy (II) általános képletű vegyületeket - a képletben R^1 , R^2 , R^4 és R^5 jelentése a tárgyi kör szerinti - (III) általános képletű vegyületekkel - a képletben R^3 és Z jelentése a tárgyi kör szerinti - kvaternizáljuk, és kívánt esetben a kapott termékben a Z^- aniont más Z^- anionra cseréljük.

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest - A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
R 4901 - KJK

90.2687.66-13-2 Alföldi Nyomda Debrecen - Felelős vezető: Szabó Viktor vezérigazgató





(A) reakcióvázlat

