

4715/88

KÖZZÉTÉTELI

PÉLDÁNY 51240 165/939

F. HOFFMANN-LA ROCHE ET CO. Aktiengesellschaft, Bazel, Svájc
Alkilsavamid - származékokat hatóanyagként tartalmazó fungicid készítmények és eljárás az ^{az} ~~alkilsavamidok~~ ^{- származékok} előállítására

A bejelentés napja: 1988. 09. 14.

Elsőbbségei: 1987. 09. 16. (3570/87),

1988. 07. 13. (2671/88)

Svájc

A találmány ^{K I V O N A T} szerint készítmények hatóanyagának

~~az~~ /I/ általános képletű vegyületek/

~~amely~~ képletben

R¹ jelentése halogén- ~~1-6 szénatomos~~ alkil -, halogén- ~~2-6 szén-~~
~~atomos~~ alkenil -, halogén- ~~1-6 szénatomos~~ alkoxi -, halogén-
- ~~2-6 szénatomos~~ alkenil -oxi-, ~~1-6 szénatomos~~ alkil-tio-,
halogén- ~~1-6 szénatomos~~ alkil -tio- vagy cianocsoport vagy
adott esetben helyettesített fenil- vagy adott esetben helyet-
tesített fenoxycsoport;

R² jelentése hidrogén- vagy halogénatom;

R³ jelentése halogénatom, ~~1-6 szénatomos~~ alkil- vagy ~~1-6 szén-~~
~~atomos~~ alkoxycsoport;

R⁴ jelentése hidrogénatom vagy ~~1-6 szénatomos~~ alkilcsoport;

R⁵ és R⁶ jelentése egymástól függetlenül ~~1-4 szénatomos~~ alkil-
csoport vagy R⁵ és R⁶ a nitrogénatommal együtt, amelyhez kap-
csolódnak, morfolino- vagy tio-morfolino-csoportot képeznek
és

n értéke 1, 2 vagy 3 .

~~fungicid hatással rendelkeznek és a mezőgazdaságban, valamint~~

~~(a kertészetben gombák irtására alkalmazhatók)~~

A ^{kitejez}találmány~~nak~~ az /I/ általános képletű vegyületek~~et~~
tartalmazó fungicid szerekre és a hatóanyagok előállítására is.
vonatkozik.

Leírás

4715/88

2004

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Képviselő:

BUDAPESTI 14. SZ. ÜGYVEDI MUNKAKÖZÖSSÉG

Dr. Tóth-Urbán László és Dr. Jalsovszky Györgyné ügyvédek

51240--

A

1985

COT C 233/04

COT D 295/18

A01N 37/30

A01N 43/84

165/939 Akrilsavamid-származékokat hatóanyagként
tartalmazó fungicid készítmények
-származékok
és ELJÁRÁS⁹² AKRILSAVAMID⁹² ELŐÁLLÍTÁSÁRA

F.HOFFMANN-LA ROCHE ET CO. Aktiengesellschaft, Bazel, Svájc

Feltalálók:

Dr. ZIEGLER Hugo

Allschwil,

Dr. ZURFLÜH René

Bülach,

Svájc

A bejelentés napja: 1988. 09. 14.

Elsőbbségi: 1987. 09. 16. (3570/87),

1988. 07. 13. (2671/88)

Svájc

Találmányunk új akrilsavamid-származékokat tartalmazó fungicid készítményekre és a hatóanyag előállítási eljárására vonatkozik.

A találmányunk szerinti fungicid szerek új hatóanyagai az /I/ általános képletnek felelnek meg

/mely képletben

R^1 jelentése halogén-/1-6 szénatomos alkil/-, halogén-/2-6 szénatomos alkenil/-, halogén-/1-6 szénatomos alkoxi/-, halogén-/2-6 szénatomos alkenil/-oxi-, 1-6 szénatomos alkil-tio-, halogén-/1-6 szénatomos alkil/-tio- vagy cianocsoport vagy adott esetben helyettesített fenil- vagy adott esetben helyettesített fenoxicsoport;

R^2 jelentése hidrogén- vagy halogénatom;

R^3 jelentése halogénatom, 1-6 szénatomos alkil- vagy 1-6 szénatomos alkoxicsoport;

R^4 jelentése hidrogénatom vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport;

R^5 és R^6 egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy R^5 és R^6 a nitrogénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, morfolino- vagy tio-morfolino-csoportot képesnek és n értéke 1, 2 vagy 3/.

Az /I/ általános képletű vegyületek fungicid tulajdonságokkal rendelkeznek és fungicid hatóanyagként alkalmazhatók, különösen a mezőgazdaságban és a kertészetben.

Találmányunk tárgya

- eljárás /I/ általános képletű vegyületek előállítására;
- hatóanyagként /I/ általános képletű vegyületeket tartalmazó fungicid szerek;
- /I/ általános képletű vegyületek és ezeket tartalmazó készítmények felhasználása a mezőgazdaságban és a kertészetben gombák irtására.

Az /I/ általános képletű vegyületekkel kapcsolatban

használt "halogénatom" kifejezés a fluor-, klór-, bróm- és jód-atomot öleli fel és jelentése előnyösen fluor-, klór- vagy bróm-atom. A halogén-alkil-, halogén-alkenil-, halogén-alkoxi-, halogén-alkenil-oxi- és halogén-alkil-tio-csoportok egy vagy több, azonos vagy különböző halogén-helyettesítőt hordozhatnak.

Az adott esetben halogén-helyettesített alkil-, alkenil-, alkoxi-, alkenil-oxi- és alkil-tio-csoportok egyenes- vagy elágazóláncuak lehetnek. A helyettesített fenil- és fenoxi-csoportok előnyösen legfeljebb két, azonos vagy különböző helyettesítőt hordozhatnak; a helyettesítő előnyösen halogénatom, 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos halogén-alkil-csoport lehet. Amennyiben n értéke 2 vagy 3, az egyik R^3 csoport jelentése a másiktól független.

Az /I/ általános képletű vegyületek a legalább egy asszimmetriás szénatom jelenléte miatt optikai antipódok alakjában lehetnek jelen. Az /I/ általános képletű vegyületek továbbá E- és Z-isomerek és/vagy atrop-isomerek alakjában lehetnek jelen.

Találmányunk az /I/ általános képletű vegyületek valamennyi lehetséges izomer formájának és ezek keverékeinek előállítására illetve ezeket tartalmazó fungicid szerekre kiterjed.

Az /I/ általános képletű vegyületek szubsztituens-definíciója - az egyes helyettesítők jelentése egymástól függetlenül értendő - előnyösen a következő: R^1 előnyösen halogén-/1-6 szénatomos alkil/-csoportot - különösen előnyösen trifluor-metil-csoportot - vagy halogén-/1-6 szénatomos alkoxi/-csoportot - különösen előnyösen trifluor-metoxi-csoportot - képvisel; R^3 jelentése előnyösen 1-4 szénatomos alkoxicsop

- különösen előnyösen metoxicsoport; és $-NR^5R^6$ jelentése előnyösen etil-metil-amino-, morfolino- vagy tio-morfolino-csoport. Az R^3 csoport(ok) előnyösen m- vagy p-helyzet(ek)ben helyezkedik illetve helyeszkednek el.

Az /I/ általános képletű vegyületek különösen előnyös képviselői az alábbi származékok:

4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;

4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolin és

N-etil-N-metil-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamid.

Előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek továbbá az alábbi /I/ általános képletű vegyületek:

4-[5-/3-ciano-fenil/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;

4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-m-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;

4-[5-/4-bifenilil/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;

4-{3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[4-/2,2,2-trifluor-etoxi/-fenil]-2,4-pentadienoil}-morfolin;

4-{5-[4-/n-butyl-tio/-fenil]-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil}-morfolin;

4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/4-fluor-α,α,α-trifluor-m-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;

4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/3-fenoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;

- 4-[5-[4-/4-klór-fenoxi/-fenil]-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[4-/α,α,α-trifluor-p-tolil-oxi/-fenil]-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/3-etil-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/4-etoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/3,4-dietoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/4-metoxi-m-tolil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/3,4-dimetil-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/3-etoxi-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/4-etoxi-3-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/4-metoxi-3-propoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/3-klór-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[5-[m-/1,2-diklór-vinil-oxi/-fenil]-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/4-metoxi-m-tolil/-5-/α,α,α-trifluor-m-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
- 4-[3-/3-etoxi-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-m-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;

N-etil-N-metil-3-/4-metoxi-m-tolil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-
-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-3-/3,4-dimetil-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-
-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-3-/3-etoxi-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-
-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-3-/4-etoxi-3-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-
-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-3-/4-metoxi-3-propoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-
-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-3-/3-klór-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-
p-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-3-/3-etoxi-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-
m-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-3-/4-metoxi-3-propoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-
-m-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-3-/3-klór-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-
-m-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-2-metil-3-/4-metoxi-m-tolil/-5-/α,α,α-trifluor-
-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-2-metil-3-/3,4-dimetil-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-
-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-2-metil-3-/3-etoxi-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-
-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-2-metil-3-/4-etoxi-3-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-
-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-2-metil-3-/4-metoxi-3-propoxi-fenil/-5-/α,α,α-
-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;

N-etil-N-metil-2-metil-3-/3-klór-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-tri-fluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamid;
 4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2-metil-5-/α,α,α-trifluor-m-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolin;
 4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2-metil-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolin;
 4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2-metil-5-/α,α,α-trifluor-m-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolin;
 4-[3-/4-metoxi-m-tolil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolin;
 4-[3-/3,4-dimetil-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolin;
 4-[3-/3-etoxi-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolin;
 4-[3-/4-etoxi-3-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolin;
 4-[3-/4-metoxi-3-propoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolin;
 4-[3-/3-klór-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolin;
 4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-m-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolin és
 4-[3-/3-etoxi-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-m-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolin.

A találmányunk tárgyát képező eljárás szerint az /I/ általános képletű vegyületeket oly módon állíthatjuk elő, hogy

a/ valamely /II/ általános képletű ketont /mely képletben R^1 , R^2 , R^3 és n jelentése a fent megadott/ valamely /III/ általános képletű foszfono-alkánsav-amiddel reagáltatunk /mely képletben R^4 , R^5 és R^6 jelentése a fent megadott és R^7 és R^8 jelentése egymástól függetlenül kis szénatomszámu alkil- vagy arilcsoport/; vagy

b/ valamely /IV/ általános képletű akrilsavat /mely képletben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és n jelentése a fent megadott/ vagy reakcióképes származékát valamely /V/ általános képletű aminnal /mely képletben R^5 és R^6 a fenti jelentésű/ vagy reakcióképes származékával reagáltatjuk.

Az a/ eljárás szokásos körülmények között végrehajtott Horner-Wittig reakció. A /III/ általános képletű foszfono-alkánsav-amidokban R^7 vagy R^8 helyén levő kis szénatomszámu alkil- illetve arilcsoport kifejezésen előnyösen 1-4 szénatomos alkilcsoportok /különösen metil- vagy etilcsoport/ illetve adott esetben klóratommal és/vagy metilcsoporttal helyettesített fenilcsoport értendő. A reakciót célszerűen inert szerves hígítószemben végezhetjük el. E célra pl. aromás szénhidrogéneket /pl. benzolt vagy toluolt/, alifás vagy gyűrűs étereket /pl. 1,2-dimetoxi-etánt, tetrahydrofuránt vagy dioxánt/, dialkil-amidokat /pl. dimetil-formamidot/ alkalmazhatunk. A reakciót célszerűen valamely bázis /pl. alkálifém-hidridek, mint pl. nátrium-hidrid/, alkálifém-alkoholátok /pl. nátrium-metilát vagy kálium-tercier butilát/ vagy alkálifém-amidok /pl. nátrium-amid/ jelenlétében, -20°C és a reakcióelegy forráspontja közötti hőmérsékleten - előnyösen $0-80^{\circ}\text{C}$ -on -

hajthatjuk végre. Amennyiben bázisként alkálifém-alkoholátot alkalmazunk, a reakciót célszerűen az alkálifém-alkoholátnak megfelelő alkoholban, mint hígítószerben végezhetjük el. A Horner-Wittig reakcióknál alkalmazható reakciókörülmények vonatkozásában pl. a Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, V/1b kötet, 395-400. és 895-899. oldal, valamint a Synthesis 122-124. oldal /1974/ irodalmi helyekre hivatkozunk.

A b/ eljárás szerinti acilezést önmagukban ismert módszerekkel hajthatjuk végre. A /IV/ általános képletű karbon-sav reakcióképes származékaként előnyösen savhalogenideket; vegyes anhidrideket /pl. alifás vagy aromás karbon- vagy szulfonsavakkal képezett vegyes anhidrideket/; kis szénatomszámú alkil-, aril- vagy benzil-észtereket; továbbá imidazolidokat alkalmazhatunk. A fenti származékok in situ is képezhetők. Eljárhatunk oly módon is, hogy az acilezést reakcióképes sav-származék helyett savaktiválószer vagy vizelvonószer /pl. N,N-karbonil-dimidazol, N,N-diciklohexilkarbodiimid vagy klór-hangyasav-észter/ jelenlétében végezzük el. A fentemlitett szerek mindkét szerepet betöltik. Az /V/ általános képletű aminok reakcióképes származékaiként előnyösen foszfazo-származékok jöhetnek tekintetbe. Általában oly módon járhatunk el, hogy a /IV/ általános képletű akrilsavat és az /V/ általános képletű aminot savaktiválószer vagy vizelvonószer jelenlétében reagáltatjuk vagy a /IV/ általános képletű akrilsav reakcióképes származékát az /V/ általános képletű aminnal hozzuk reakcióba vagy az akrilsavat az amin reakcióképes származékával reagáltatjuk.

A reakciót célszerűen inert szerves hígítószer jelenlétében hajthatjuk végre. Reakcióközegként előnyösen aromás szénhidrogéneket /pl. benzolt vagy toluolt/; alifás vagy gyűrűs étereket /pl. dietil-étert, tercier butil-metil-étert, tetrahidrofuránt vagy dioxánt/; halogénezett alifás szénhidrogéneket /pl. metilén-kloridot vagy 1,2-diklór-etánt/; acetonitrilt; dialkil-amidokat /pl. dimetil-formamidot/ alkalmazhatunk. A reakciót -20°C és 100°C közötti hőmérsékleten végezhetjük el, előnyösen -10°C és 50°C között dolgozhatunk. A reakciót adott esetben savmegkötőszer /pl. szervetlen bázisok, mint pl. kálium-karbonát stb./ vagy szerves bázisok, mint pl. trietil-amin, piridin vagy kinolin/ jelenlétében hajthatjuk végre. A fentemlitett szerves bázisok egyidejűleg oldószerként is szolgálhatnak.

A b/ eljárás szerinti acilezés egyébként pl. J. Zabiczky közleményében [The Chemistry of Amides, 73 ff oldal, Interscience /1970/] ismertetett körülmények között végezhető el.

Az ily módon előállított /I/ általános képletű vegyületek izolálását és tisztítását önmagukban ismert módszerekkel végezhetjük el. Az adott esetben keletkező izomer-elegyeket [pl. E/Z izomer-elegyek] ugyancsak önmagukban ismert módszerekkel /pl. kromatográfiás uton vagy frakcionált kristályosítással/ választhatjuk szét a tiszta izomerekre.

Az a/ eljárásnál kiindulási anyagként felhasznált /II/ általános képletű ketonok ismert vegyületek vagy önmagukban ismert módszerekkel állíthatók elő, pl. oly módon, hogy valamely /VI/ általános képletű helyettesített aceto-

fenont /mely képletben R^3 és n jelentése a fent megadott/ valamely /VII/ általános képletű helyettesített benzaldehiddel kondenzálunk /mely képletben R^1 és R^2 a fenti jelentésű/. A kondenzációt célszerűen bázikus kondenzálószer jelenlétében hajthatjuk végre. E célra pl. alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxidokat /pl. nátrium-, kálium-, kalcium- vagy bárium-hidroxidot/, 1-4 szénatomos alkoholátokat /pl. nátrium-metilátot, nátrium-etilátot, kálium-tercier butilátot vagy aluminium-tercier butilátot/, nátrium-acetátot, pirrolidint vagy piperidint alkalmazhatunk. Eljárhatunk oly módon is, hogy savas katalizátor jelenlétében dolgozunk /pl. ásványi savak, mint pl. szén-; foszfor-oxi-klorid vagy cink-klorid jelenlétében/. Higitószer alkalmazása nem kötelező jellegű, azonban előnyös intézkedés. E célra különösen előnyösen inert higitószereket, pl. kis szénatomszámu alkoholokat /pl. metanolt, etanolt vagy terciér butanolt/ alkalmazhatunk. A kondenzációt általában 0°C és a reakcióelegy forráspontja közötti hőmérsékleten végezhetjük el, előnyösen szobahőmérsékleten dolgozhatunk.

A /II/ általános képletű új ketonok közül az 1-/3,4-dimetoxi-fenil/-3-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2-propen-1-on különösen fontos kiindulási anyag.

Az a/ eljárásnál kiindulási anyagként felhasznált /III/ általános képletű foszfono-alkánsav-amidok ismert vegyületek vagy önmagukban ismert módszerekkel állíthatók elő. Eljárhatunk pl. oly módon, hogy egy /V/ általános képletű amint valamely /VIII/ általános képletű α-klór- vagy α-bróm-alkánkarbonsav-kloriddal reagáltatunk /mely képletben R^4 jelentése a fent megadott és Hal klór- vagy brómatomot jelent/, majd a

kapott /IX/ általános képletű α -halogén-alkánsav-amidot /mely képletben R^4 , R^5 , R^6 és Hal jelentése a fent megadott/ valamely /X/ általános képletű foszfittal /mely képletben R^7 és R^8 jelentése a fent megadott és R^9 kis szénatomszámu alkil- vagy arilcsoportot képvisel/ hozzuk reakcióba.

Az /V/ és /VIII/ általános képletű vegyületek reakcióját célszerűen inert szerves hígítószer /pl. alifás vagy gyűrűs éterek, mint pl. dietil-éter, tetrahidrofuran vagy dioxán; vagy klórozott alifás szénhidrogének, mint pl. metilén-klorid, etilén-klorid vagy kloroform/ jelenlétében, -20°C és 50°C közötti hőmérsékleten hajthatjuk végre. Adott esetben savmegkötőszer jelenlétében dolgozhatunk. A savmegkötőszer szerepét szervetlen vagy szerves bázis vagy az /V/ általános képletű vegyület fölöslege töltheti be.

A kapott /IX/ általános képletű α -halogén-alkánsav-amidot ezután egy /X/ általános képletű foszfittal reagáltatjuk. A reakciót célszerűen a foszfit kis fölöslegével végezhetjük el, amely egyuttal hígítószerként is szolgál. Reakcióközegként adott esetben magas forráspontu inert oldószerek /pl. xilol/ is alkalmazhatók. A reakciót előnyösen $100-180^\circ\text{C}$ -on - célszerűen $130-160^\circ\text{C}$ -on - hajthatjuk végre.

A b/ eljárásnál kiindulási anyagként felhasznált /IV/ általános képletű akrilsavak ismert vegyületek vagy önmagukban ismert módszerekkel állíthatók elő pl. oly módon, hogy valamely /II/ általános képletű ketont egy /XI/ általános képletű foszfono-alkánsav-észterrel reagáltatunk /mely képletben R^4 , R^7 és R^8 jelentése a fent megadott és R^{10} 1-4 szénatomos alkilcsoportot képvisel/. A reakciót az a/ eljárásnál

ismertetett reakciókörülmények között végezhetjük el. A kapott 1-4 szénatomos alkil-észtert szokásos módszerekkel /pl. nátrium- vagy kálium-hidroxiddal vizes metanolban/ a megfelelő /IV/ általános képletű karbonsavvá hidrolizáljuk.

A /IV/ általános képletű akrilsavak továbbá oly módon is előállíthatók, hogy valamely /XII/ általános képletű akrilsav-észtert /mely képletben R^3 , R^4 és n jelentése a fent megadott és R^{11} 1-4 szénatomos alkilcsoportot képvisel/ valamely /VII/ általános képletű helyettesített benzaldehiddel kondenzálunk. A kondenzációt célszerűen bázikus kondenzálószerrel /pl. 1-4 szénatomos alkoholátok, mint pl. kálium-tercier butilát/ jelenlétében végessük el, amely a kondenzáció során felszabaduló vízzel az észtercsoport hidrolizálására is szolgál és ezért legalább ekvimoláris mennyiségben alkalmazandó. A reakciót célszerűen inert hígítószer /pl. dimetil-formamid/ jelenlétében, 0-50 °C-on - előnyösen szobahőmérsékleten - hajthatjuk végre.

A /IV/ általános képletű karbonsavakból a reakcióképes származékok önmagukban ismert módszerekkel állíthatók elő.

A /IV/ általános képletű új akrilsav-származékok illetve reakcióképes származékaik közül a 3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsav és reakcióképes származékai /pl. 1-4 szénatomos alkil-észterei és alkálifém-, alkáliföldfém- és adott esetben helyettesített ammóniumsói/ különösen fontos kiindulási anyagok.

A /II/, /III/ és /IV/ általános képletű kiindulási anyagok előállításánál felhasznált /VI/-/VIII/ és /X/-/XII/ ál-

talános képletű vegyületek, valamint az /V/ általános képletű kiindulási anyagok és reakcióképes származékaik ismert vegyületek vagy önmagukban ismert módszerekkel állíthatók elő.

Az /I/ általános képletű vegyületek fungicid tulajdonságokkal rendelkeznek és a mezőgazdaságban, valamint a kertészetben kártevő gombák irtására alkalmazhatók. A találmányunk szerinti fungicid szereket növényi részekben /pl. leveleken, szárazon, gyökereken, hagymákon, gumókon, gyümölcsön és bimbókon/, a vetőmagon vagy a talajban alkalmazhatjuk fitopatogén gombák ellen. A találmányunk szerinti fungicid szereket az alábbi gomba kártevők ellen alkalmazhatók: Oomycetes törzsekhez tartozó Plasmopara, Peronospora, Phytophthora, Pseudoperonospora, Bremia és Pythium gombák; továbbá a Deuteromycetes, Ascomycetes és Basidiomycetes osztályokba tartozó gombák, pl. Botrytis cinerea, Erysiphe cichoracearum, Erysiphe graminis, Uncinula necator, Podosphaera leucotricha, Venturia inaequalis, Cercospora archidicola, Cercospora beticola, Helminthosporium gramineum, Cercospora sp., Septoria sp. és Pellicularia sp.

Az /I/ általános képletű vegyületek lokális és részben szisztémás hatással rendelkeznek és a növény által kitűnően elviselhetők. Az /I/ általános képletű vegyületeket megelőző céllal és a már kialakult fertőzés esetében egyaránt alkalmazhatjuk.

Az /I/ általános képletű vegyületek hatásukat üvegházi körülmények között már 1-500 mg hatóanyag/liter permetlé koncentrációban kifejtik. Szabadföldi körülmények között az előnyös alkalmazott koncentráció 50-1500 g hatóanyag/hektár. Magokon vagy talajban levő gombakártevők csávázásos eljárással

történő irtása esetén az előnyös dózis 0,05-1,5 g /I/ általános képletű hatóanyag per 1 kg vetőmag.

Az /I/ általános képletű hatóanyagok különböző alakokban /pl. oldatok, szuszpenziók, emulziók, emulgeálható koncentrátumok és poralaku készítmények/ formálhatók.

Találmányunk tárgya továbbá fungicid szer, azzal jellemezve, hogy hatékony mennyiségben legalább egy /I/ általános képletű vegyületet és formálási segédanyagokat tartalmaz.

A találmány szerinti fungicid készítmények célszerűen legalább egy alábbi formálási segédanyagot tartalmaznak:

- szilárd hordozóanyagok;
- oldó- illetve diszpergálószeresek;
- tenzidek /nedvesítő- és emulgeálószeresek/;
- diszpergálószeresek /tenzidhatás nélkül/;
- stabilizálószeresek.

Szilárd hordozóanyagként elsősorban az alábbi anyagok jöhetnek tekintetbe: természetes ásványi anyagok /pl. kaolin, agyagféleségek, kovasavgél, talkum, bentonit, kréta, pl. iszapolt kréta, magnézium-karbonát, mészkő, kvarc, dolomit, attapulgit, montmorillonit és diatomaföld/; szintetikus ásványi anyagok /pl. nagydiszperzításfoku kovasav, alumínium-oxid és szilikátok/; szerves anyagok /pl. cellulóz, keményítő, karbamid és műgyanták/ és műtrágyák /pl. foszfátok és nitrátok/. A fenti hordozóanyagok pl. szemcsések vagy poralakuak lehetnek.

Oldó- illetve diszpergálószerként pl. az alábbi oldószeresek jöhetnek tekintetbe: aromás oldószeresek /pl. toluolok, xilolok, benzol és alkil-naftalinok/; klórozott aromás

és alifás szénhidrogének /pl. klór-benzolok, klór-etilének és metilén-klorid/, alifás szénhidrogének /pl. ciklohexán és paraffinok, pl. ásványolajfrakciók/; alkoholok /pl. butanol és glikolok/; ezek éterei és észterei; ketonok /pl. aceton, metil-etil-keton, metil-izobutil-keton és ciklohexanon/; erősen poláros oldó- illetve diszpergálószeres /pl. dimetil-formamid, N-metil-pirrolidon és dimetil-szulfid/ - előnyösen legalább 30 °C lobbanáspontú és legalább 50 °C forráspontú oldó- illetve diszpergálószeres - továbbá víz. Oldó- illetve diszpergáló-szerként továbbá cseppfolyósított gázalaku hígító- vagy hordozó-anyagokat alkalmazhatunk; ezek szobahőmérsékleten és normál nyomáson gázalaku anyagok. E célra elsősorban aeroszol-hajtó-gázokat /pl. halogénezett szénhidrogéneket, mint pl. diklór-difluor-metánt/ alkalmazunk. Amennyiben oldószerként vizet alkalmazunk, segédoldószerként szerves oldószereket is tartalmazhat a kompozíció.

Tenzidként /nedvesítő- és emulgeálószerként/ nem-ionos vegyületeket alkalmazhatunk, pl. zsírsavaknak, zsíralkoholoknak vagy zsírszerű oldalláncokkal helyettesített fenoloknak etilén-oxiddal képezett kondenzációs termékeit; cukrok vagy többértékű alkoholok zsírsav-észtereit vagy -étereit; cukrok vagy többértékű alkoholok etilén-oxiddal képezett kondenzációs termékeit; etilén-oxid és propilén-oxid tömbpolimerjeit; vagy alkil-dimetil-amin-oxidokat.

Tenzidként anionos vegyületek is felhasználhatók, mint pl. szappanok; zsírszulfát-észterek /pl. dodecil-nátrium-szulfát, oktadecil-nátrium-szulfát és cetil-nátrium-szulfát/; alkil-szulfonátok, aril-szulfonátok és zsíraromás szulfonátok

/pl. alkilbensolszulfátok, mint pl. kalcium-dodecil-benzol-szulfonát és butil-naftalinszulfonátok/ és komplex zsírszulfonátok /pl. olajsav és N-metil-aurin amidkondenzációs terméke és a dioktil-szukcinát nátrium-szulfonátja/.

Tenzidként továbbá kationos vegyületek is alkalmazhatók, pl. alkil-dimetil-benzil-ammónium-kloridok, dialkil-dimetil-ammónium-kloridok, alkil-trimetil-ammónium-kloridok és etoxilezett kvaterner ammónium-kloridok.

Diszpergálószerként /tenzidhatás nélkül/ elsősorban az alábbi anyagok jöhetnek tekintetbe: lignin; ligninszulfonsav nátrium- és ammóniumsói; maleinsavanhidrid-diizobutilén kopolimerek nátriumsói; naftalin és formaldehid szulfonált polikondenzációs termékeinek nátrium- és ammóniumsói; és szulfit-szennylug.

Diszpergálószerként - elsősorban sűrítő- és lerakódásgátlószerként - előnyösen pl. metil-cellulózt, karboxi-metil-cellulózt, hidroxietil-cellulózt, poli/vinil-alkohol/-t, alginátokat, kazeinátot és véralbumint alkalmazhatunk.

Stabilizáló- és savmegkötőszerként pl. epiklórhidrint, fenil-glicidil-étert és szójaepoxidot; antioxidánsokat, pl. gallussavésztereket és butil-hidroxitoluolt; UV-abszorbereket, pl. helyettesített benzofenonokat, difenil-akrilonitrilsavésztereket és fahéjsavésztereket; és dezaktivátorokat /pl. az etiléndiamintetraecetsav sóit/ és poliglikolokat alkalmazhatunk.

A találmányunk szerinti fungicid szerek az /I/ általános képletű vegyületen kívül más hatóanyagokat is tartalmazhatnak, így pl. más fungicid hatóanyagokat, inszekticid és

akaricid szereket, baktericid anyagokat, növényi növekedést szabályozókat és műtrágyákat. A kombinációs készítmények célja a hatásspektrum bővítése vagy a növényi növekedés specifikus szabályozása.

A találmányunk szerinti fungicid szerek - típusuktól függően - 0,0001-95 tömeg % mennyiségben egy vagy több /I/ általános képletű vegyületet tartalmazhatnak. A készítmények tárolásra és szállításra kitűnően alkalmas magas hatóanyagtartalmu koncentrátumok formájában is előállíthatók /pl. emulgeálható koncentrátumok/. A koncentrátumokból felhasználás előtt a bennüklevővel azonos vagy más formálási segédanyagok segítségével felhasználásra kész, megfelelően hígított készítményeket állíthatunk elő. Az emulgeálható koncentrátumok hatóanyagtartalma általában kb. 5-95 tömeg %, előnyösen kb. 25-75 tömeg %. A felhasználásra kész kompozíció /pl. oldatok, emulziók és szuszpenziók - elsősorban permetlevek/ hatóanyagtartalma kb. 0,0001-20 tömeg %. Az "ultra-low-volume" /ULV/ eljárás során 0,5-20 tömeg % hatóanyagtartalmu permetleveket alkalmazhatunk. A "low-volume" /LV/ és "high-volume" /HV/ eljáráshoz előnyösen kb. 0,02-1,0 tömeg % illetve 0,002-0,1 tömeg % hatóanyagtartalmu permetleveket használhatunk.

A találmányunk szerinti fungicid szereket oly módon állíthatjuk elő, hogy legalább egy /I/ általános képletű vegyületet formálási segédanyagokkal összekeverünk.

A készítményeket önmagukban ismert módszerekkel állíthatjuk elő pl. úgy, hogy a hatóanyagot szilárd hordozóanyagokkal összekeverjük; vagy megfelelő oldó- illetve diszpergálószerben oldjuk, szükség esetén tenzidek /nedvesítő-

vagy emulgeálószer/ vagy diszpergálószer jelenlétében; vagy egy korábban előállított emulgeálható koncentrátumot oldó- illetve diszpergálószerrel hígítunk.

Poralaku készítményeket oly módon állíthatunk elő, hogy a hatóanyagot szilárd hordozóanyaggal összekeverjük /pl. összeőröljük/; vagy a szilárd hordozóanyagot a hatóanyag oldatával vagy szuszpenziójával átítatjuk, majd az oldó- illetve diszpergálószer elpárologtatással, hevítéssel vagy vákuumban végzett leszívattal eltávolítjuk. Poralaku anyagokat tenzidek illetve diszpergálószer hozzáadásával vízben könnyen nedvesíthetővé tehetünk és az ily módon készített nedvesíthető porokból vizes hígítással permetléként felhasználható vizes szuszpenziókat készíthetünk.

Az /I/ általános képletű hatóanyagot továbbá tenziddel és szilárd hordozóanyaggal összekeverve vízben diszpergálható nedvesíthető port készíthetünk, vagy a hatóanyagot szilárd előgranulált hordozóval elkeverve szemcsés terméket állíthatunk elő.

Eljárhatunk oly módon is, hogy az /I/ általános képletű hatóanyagot adott esetben emulgeálószer tartalmazó, vízzel nem elegyedő oldószerben /pl. aliciklikus ketonban/ oldjuk és ily módon víz hozzáadásakor önemulgeálódó oldatot kapunk. Más módszer szerint a hatóanyagot emulgeálószerrel összekeverjük és a kapott keveréket vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk. További eljárás szerint a hatóanyagot oldószerben oldjuk, majd emulgeálószer keverék hozzá és a kapott keveréket vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk. A fenti

módszerekkel emulgeálható koncentrátumok és felhasználásra kész emulziók egyaránt előállíthatók.

A találmányunk szerinti fungicid kompozíciókat a növényvédelemben illetve mezőgazdaságban használatos és szokásos módszerekkel alkalmazhatjuk illetve juttathatjuk a növényzetre.

Találmányunk tárgya továbbá eljárás gombák irtására oly módon, hogy a megvédendő terméket vagy terményt /pl. növényt, növényi részeket vagy magvakat/ a találmányunk szerinti fungicid kompozíció hatásos mennyiségével kezeljük.

Találmányunk további részleteit az alábbi példákban ismertetjük anélkül, hogy találmányunkat a példákra korlátoznánk.

I. Az /I/ általános képletű hatóanyagok előállítása

1. példa

4,0 g dietil-foszfono-acetsav-morfolid és 50 ml vízmentes 1,2-dimetoxi-etán oldatához keverés közben a nedvesség kizárása mellett 1,7 g kálium-tercier butilátot adtunk. A reakcióelegyet 2 órán át 50 °C-on keverjük, majd 3,4 g /E/-1-/3,4-dimetoxi-fenil/-3-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2-propén-1-ont adunk hozzá. A reakció-oldatot 2 órán át visszafolyatós hűtő alkalmazásával mellett forraljuk, majd vákuumban bepároljuk. A maradékot 50 ml vízzel elegyítjük, majd metilén-kloriddal háromszor extraháljuk. Az extraktumokat vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfát felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk. Az olajos maradékot kovasavgélen kromatografáljuk és etil-acetáttal eluáljuk. Fehér hab alakjában 1. frakcióként 1,85 g 4-[/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolint kapunk. Fehér hab alakjában 2. frakcióként 0,52 g 4-[/2-Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolint nyerünk.

Tömegspektrum /1. és 2. izomer/ m/e: M⁺ 447 /60/, 428 /2/,
361 /100/;

¹H-NMR /CDCl₃, 250 MHz/: 1. izomer 3,89 ppm /s, OCH₃/, 3,94 ppm /s, OCH₃/, 6,08 ppm /s, =CH-CO-/, 6,62 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/, 7,88 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/;

2. izomer 3,86 ppm /s, OCH₃/, 3,94 ppm /s, OCH₃/, 6,19 ppm /s, =CH-CO-/, 6,56 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/, 7,05 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/.

A fenti eljárással analóg módon az alábbi vegyületeket állítjuk elő:

/E/-3-/4-ciano-fenil/-1-/3,4-dimetoxi-fenil/-2-propén-1-on és dietil-foszfono-ecetsav-morfolid reakciójával sárgás hab alakjában 4-[/all-E/-5-/4-ciano-fenil/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint /1. isomer/ és sárga gyanta alakjában 4-[/2-Z,4-E/-5-/4-ciano-fenil/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint /2. isomer/,

tömegspektrum /1. és 2. isomer/ m/e: M^+ 404 /64/, 318 /100/;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 250 MHz/: 1. isomer 3,89 ppm /s, OCH_3 /, 3,94 ppm /s, OCH_3 /, 6,11 ppm /s, $=\text{CH-CO-}$ /, 6,59 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH-}$ /, 7,94 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH-}$ /;

2. isomer 3,86 ppm /s, OCH_3 /, 3,94 ppm /s, OCH_3 /, 6,21 ppm /s, $=\text{CH-CO-}$ /, 6,53 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH-}$ /, 7,07 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH-}$ /;

/E/-3-/4-bifenilil/-3',4'-dimetoxi-akrilofenon és dietil-foszfono-ecetsav-morfolid reakciójával sárga gyanta alakjában 119-129 °C-on olvadó 4-[/all-E/-5-/4-bifenilil/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint,

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 400 MHz/: 3,90 ppm /s, OCH_3 /, 3,94 ppm /s, OCH_3 /, 6,00 ppm /s, $=\text{CH-CO-}$ /, 6,65 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH-}$ /, 7,81 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH-}$ / és

sárga, 60-65 °C-on olvadó hab alakjában 4-[/2-Z,4-E/-5-/4-bifenilil/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint,

tömegspektrum m/e: M^+ 455 /97/, 369 /100/, 341 /43/, 252 /20/, 165 /45/;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 400 MHz/: 3,87 ppm /s, OCH_3 /, 3,94 ppm /s, OCH_3 /, 6,15 ppm /s, $=\text{CHCO-}$ /, 6,59 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH-}$ /, 7,02 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH-}$ /;

/E/-3-/m-fenoxi-fenil/-3',4'-dimetoxi-akrilofenon és dietil-foszfono-ecetsav-morfolid reakciójával sárga gyanta alakjában 4-[/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/m-fenoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint,

tömegspektrum m/e: M^+ 471 /100/, 385 /86/, 356 /57/, 264 /42/,
165 /35/, 77 /80/;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 400 MHz/: 3,88 ppm /s, OCH_3 /, 3,92 ppm /s, OCH_3 /, 5,99 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,55 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 7,66 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /;

/E/-3-[m-/1,2-diklór-vinil-oxi/-fenil]-3',4'-dimetoxi-akrilofenon és dietil-foszfono-ecetsav-morfolid reakciójával sárga gyanta alakjában 4-[/2-E/2,4-E/-5-[m-/1,2-diklór-vinil-oxi/-fenil]-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint

tömegspektrum m/e: M^+ 489 /95/, 403 /100/, 165 /50/;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 400 MHz/: 3,89 ppm /s, OCH_3 /, 3,94 ppm /s, OCH_3 /, 5,96 ppm /s, $=\text{CHCl}$ /, 6,03 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,58 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 7,73 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /;

/E/-3-/p-fenoxi-fenil/-3',4'-dimetoxi-akrilofenon és dietil-foszfono-ecetsav-morfolid reakciójával 4-[/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/p-fenoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint,
op.: 137-140 °C;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 400 MHz/: 3,88 ppm /s, OCH_3 /, 3,93 ppm /s, OCH_3 /, 5,96 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,85 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 7,68 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /,

tömegspektrum m/e: M^+ 471 /82/, 385 /100/, 357 /42/;

/E/-3-[p-[/ α,α,α -trifluor-p-tolil/-oxi]-fenil]-3',4'-dimetoxi-

-akrilofenon és dietil-foszfono-acetsav-morfolid reakciójával
4-[/2E/Z,4E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[p-[/ α , α , α -trifluor-p-
-tolil/-oxi]-fenil]-2,4-pentadienoil]-morfolint, gyanta.
Tömegspektrum m/e: M^+ 539 /77/, 453 /100/.

2. példa

653 mg morfolin és 10 ml piridin jéggel hűtött oldatához keverés közben és a nedvesség kizárása mellett lassan 0,22 ml foszfor-trikloridot csepegtetünk. Az elegyet szobahőmérsékleten félórán át keverjük, majd 1,78 g /2-E/Z,4E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[4-/metil-tio/-fenil]-2,4-pentadiénsavat adunk egyszerre hozzá. A reakcióelegyet 16 órán át 40 °C-on keverjük, majd jeget adunk hozzá és 25 %-os sósavval erősen megsavanyítjuk. Az olajos csapadékot kétszer 50 ml etil-acetáttal extraháljuk és az egyesített szerves fázisokat vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfát felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk. 2,2 g zöld olajmarad vissza, amelyet 0,1 Hgmm nyomáson szárítunk. Zöldes hab alakjában 4-[/2-E/Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[4-/metil-tio/-fenil]-2,4-pentadienoil]-morfolint kapunk.

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 250 MHz/: 2,48 ppm /s, S- CH_3 /, 3,88 ppm /s, O- CH_3 /, 3,93 ppm /s, OCH₃/, 5,97 ppm /s, -CHCO-/ , 6,55 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/ , 7,74 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/.

A fenti eljárással analóg módon az alábbi vegyületeket állítjuk elő:

/2-E/Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/ α , α , α -trifluor-m-tolil/-2,4-pentadiénsav és morfolin reakciójával /2-E/Z,4-E/-4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/ α , α , α -trifluor-m-tolil/-2,4-penta-

dienoil]-morfolint, zöldes hab,

tömegspektrum m/e: M^+ 447 /60/, 428 /1/, 361 /100/;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 250 MHz/: 3,89 ppm /s, OCH_3 /, 3,94 ppm /s, OCH_3 /, 6,06 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,62 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 7,84 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /;

/2-E/Z,4-E/-5-/4-ciano-fenil/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadiénsav és morfolin reakciójával 4-[/all-E/-5-/4-ciano-fenil/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint, zöldes hab,

tömegspektrum m/e: M^+ 404 /64/, 318 /100/;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 250 MHz/: 3,89 ppm /s, OCH_3 /, 3,94 ppm /s, OCH_3 /, 6,11 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,59 ppm /d, 16 Hz, $\text{CH}=\text{CH}-$ /, 7,94 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/ α,α,α -trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsav és tiomorfolin reakciójával rózsaszínű hab alakjában 4-[/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/ α,α,α -trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-tiomorfolint

tömegspektrum m/e: M^+ 463 /64/, 444 /6/, 361 /100/;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 250 MHz/: 3,89 ppm /s, $-\text{OCH}_3$ /, 3,94 ppm /s, $-\text{OCH}_3$ /, 6,07 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,62 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 7,79 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /;

/2-E/Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2-metil-5-/ α,α,α -trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsav és morfolin reakciójával 4-[/2-E/Z,4/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2-metil-5-/ α,α,α -trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolint, sárga olaj,

tömegspektrum m/e: M^+ 461 /100/, 375 /89/;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 250 MHz/: 1,83 ppm /s, $-\text{CH}_3$ /, 3,88 ppm /s, $\text{O}-\text{CH}_3$ /

3,95 ppm /s, O-CH₃/, 6,13 ppm /d, 15 Hz, -CH=CH-/ , 7,06 ppm /d, 15 Hz, -CH=CH-/;

/2-E/Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α,4-tetrafluor-m-tolil/-2,4-pentadiénsav és morfolin reakciójával 4-/2-E/Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α,4-tetrafluor-m-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolint, sárgás hab,

tömegspektrum m/e: M⁺ 465 /55/, 379 /100/;

¹H-NMR /CDCl₃, 250 MHz/: 3,89 ppm /s, O-CH₃/, 3,94 ppm /s, O-CH₃/, 5,98 ppm /s, =CHCO-/. I. izomer /40 %/, 6,06 ppm /s, -CHCO-/, II. izomer /60 %/;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[p-/1,1,2,2-tetrafluor-etoxi/-fenil]-2,4-pentadiénsav és morfolin reakciójával 4-[/2-E,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[p-/1,1,2,2-tetrafluor-etoxi/-fenil]-2,4-pentadienoil]-morfolint, op.: 112-115 °C,

tömegspektrum m/e: M⁺ 495 /67/, 409 /100/, 381 /18/;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[p-/trifluor-metoxi/-fenil]-2,4-pentadiénsav és morfolin reakciójával 4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[p-/trifluor-metoxi/-fenil]-2,4-pentadienoil]-morfolint, hab,

tömegspektrum m/e: M⁺ 463 /64/, 377 /100/, 349 /22/;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[p-/trifluor-metoxi/-fenil]-2,4-pentadiénsav és N-etil-N-metil-amin reakciójával /all-E/-N-etil-N-metil-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[p-/trifluor-metoxi/-fenil]-2,4-pentadiénsavamidot, gyanta,

tömegspektrum m/e: M⁺ 435 /83/, 377 /100/, 349 /18/;

¹H-NMR /CDCl₃, 400 MHz/: 1,21 ppm /t, 7,5 Hz, -CH₂CH₃/,

3,06 ppm /s, N-CH₃/, 3,50 ppm /q, -CH₂CH₃/, 3,88 ppm /s, OCH₃/, 3,94 ppm /s, OCH₃/, 6,08 ppm /s, =CH-CO-/, 6,54 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/, 7,88 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[4-klór-3-/trifluor-metil/-fenil]-2,4-pentadiénsav és morfolin reakciójával 4-[/all-E/-5-/4-klór-3-/trifluor-metil/-fenil]-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint, gyanta,

^tömegspektrum m/e: M⁺ 481 /70/, 395 /100/;

¹H-NMR /CDCl₃, 400 MHz/: 3,89 ppm /s, OCH₃/, 3,94 ppm /s, OCH₃/, 6,08 ppm /s, =CH-CO-/, 6,55 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/, 7,86 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/;

/all-E/-3-/3-fluor-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsav és morfolin reakciójával 4-[/all-E/-3-/3-fluor-4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolint, gyanta,

^tömegspektrum m/e: M⁺ 435 /74/, 416 /6/, 349 /100/;

/all-E/-3-/4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsav és morfolin reakciójával 4-[/all-E/-3-/4-metoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolint, gyanta,

^tömegspektrum m/e: M⁺ 417 /56/, 398 /3/, 331 /100/, 303 /12/;

¹H-NMR /CDCl₃, 400 MHz/: 3,87 ppm /s, OCH₃/, 6,05 ppm /s, =CH-CO-/, 6,59 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/, 7,91 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-m-tolil/-2,4-pentadiénsav és N-etil-N-metil-amin reakciójával /all-E/-

-N-etil-N-metil-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-m-tolil/-2,4-pentadiénsavamidot, op.: 88-93 °C,

^tömegspektrum m/e: M⁺ 419 /84/, 400 /3/, 361 /100/;

3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsav és N-etil-N-metil-amin reakciójával /all-E/-N-etil-N-metil-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamidot, gyanta,

^tömegspektrum m/e: M⁺ 419 /90/, 400 /5/, 361 /100/;

¹H-NMR /CDCl₃, 400 MHz/: 1,21 ppm /t, -CH₂CH₃/, 3,07 ppm /s, -NCH₃/, 3,51 ppm /q, -CH₂CH₃/, 3,89 ppm /s, OCH₃/, 3,94 ppm /s, OCH₃/, 6,12 ppm /s, =CHCO-/ , 6,59 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/ , 7,99 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/ és

gyanta alakjában /2-Z/E,4-E/-N-etil-N-metil-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamidot,

¹H-NMR /CDCl₃, 400 MHz/: 0,91 ppm és 0,98 ppm /t, -CH₂CH₃/, 2,74 ppm és 2,80 ppm /s, -NCH₃/, 3,25 ppm és 3,29 ppm /q, -CH₂CH₃/, 3,86 ppm /s, OCH₃/, 3,92 ppm /s, OCH₃/, 6,25 ppm és 6,26 ppm /s, =CH-CO-/ , 6,51 ppm és 6,52 ppm /d, 16 Hz, CH=CH/, 7,06 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH/;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsav és N-isobutil-N-metil-amin reakciójával gyanta alakjában /all-E/-N-isobutil-N-metil-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamidot,

^tömegspektrum m/e: M⁺ 447 /69/, 428 /5/, 404 /5/, 361 /100/;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsav és N-etil-N-butil-amin reakciójával /all-E/-N-

-etil-N-butyl-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-
-2,4-pentadiénsavamidot, szirup

tömegspektrum m/e: M⁺ 461 /78/, 442 /6/, 361 /100/, 334 /38/,
302 /24/, 165 /35/, 100 /55/;

3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2-metil-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-
-pentadiénsav és N-etil-N-metil-amin reakciójával N-etil-N-
-metil-2-metil-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-
-2,4-pentadiénsavamidot, gyanta

tömegspektrum m/e: M⁺ 433 /100/, 418 /12/, 414 /6/, 375 /86/,
347 /43/, 165 /46/;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[4-klór-3-/trifluor-metil/-
-fenil]-2,4-pentadiénsav és N-etil-N-metil-amin reakciójával
/all-E/-N-etil-N-metil-5-[4-klór-3-/trifluor-metil/-fenil]-3-
/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadiénsavamidot, op.: 115-119 °C;

tömegspektrum m/e: M⁺ 453 /84/, 395 /100/;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[4-klór-3-/trifluor-metil/-
-fenil]-2,4-pentadiénsav és N,N-dimetil-amin reakciójával
/all-E/-N,N-dimetil-5-[4-klór-3-/trifluor-metil/-fenil]-3-/3,4-
-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadiénsavamidot, op.: 100-103 °C;

tömegspektrum m/e: M⁺ 439 /64/, 395 /100/;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-{m-[/α,α,α-trifluor-m-tolil/-
-oxi]-fenil}-2,4-pentadiénsav és morfolin reakciójával hab
alakjában 4-[/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-{m-[/α,α,α-tri-
fluor-m-tolil/-oxi]-fenil}-2,4-pentadienoil -morfolint,

tömegspektrum m/e: M⁺ 539 /100/, 453 /78/, 425 /35/, 264
/29/;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 400 MHz/: 3,88 ppm /s, OCH_3 /, 3,93 ppm /s, OCH_3 /, 6,02 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,56 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 7,73 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /;

3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/4-fluor-3-fenoxi-fenil/-2,4-pentadién-sav és morfolin reakciójával 4-[/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/4-fluor-3-fenoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint, gyanta, tömegspektrum m/e: M^+ 490 /92/, 403 /100/, 375 /40/;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 400 MHz/: 3,87 ppm /s, OCH_3 /, 3,92 ppm /s, OCH_3 /, 5,99 /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,48 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 7,62 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /; és gyanta alakjában

4-[/2-Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/4-fluor-3-fenoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint,

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 400 MHz/: 3,84 ppm /s, OCH_3 /, 3,92 ppm /s, OCH_3 /, 6,09 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,42 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 6,82 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /;

/all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[m-/3,5-diklór-fenoxi/-fenil]-2,4-pentadiénsav és morfolin reakciójával hab alakjában

4- /all-E/-5-[m-/3,5-diklór-fenoxi/-fenil]-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadienoil]-morfolint,

tömegspektrum m/e: M^+ 539 /100/, 453 /45/, 425 /32/;

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 400 MHz/: 3,89 ppm /s, OCH_3 /, 3,93 ppm /s, OCH_3 /, 6,02 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,56 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 7,75 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /

Állítunk elő.

II. A /II/ és /IV/ általános képletű kiindulási anyagok előállítása

3. példa

2 ml 15 %-os kálilug és 10 ml metanol oldatához 36 g 3,4-dimetoxi-acetofenon és 36 g 4-/trifluor-metil/-benzaldehyd 200 ml metanollal képezett oldatát csepegtetjük olyan ütemben, hogy a hőmérséklet 30 °C fölé ne emelkedjék. A reakcióelegyet 72 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd a kiváló csapadékot szűrjük és etanolból átkristályosítjuk. Fehér kristályok alakjában 53 g /E/-1-/3,4-dimetoxi-fenil/-3-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2-propén-1-ont kapunk, op.: 53 °C,

tömegspektrum m/e: M⁺ 336 /100/, 199 /14/, 165 /84/;

¹H-NMR /CDCl₃, 250 MHz/: 3,98 ppm /s, 6H, OCH₃/, 6,95 ppm /d, 8 Hz, -CH=CH-/.

A fenti eljárással analóg módon az alábbi vegyületeket állítjuk elő:

3,4-dimetoxi-acetofenon és 4-ciano-benzaldehyd reakciójával /E/-3-/4-ciano-fenil/-1-/3,4-dimetoxi-fenil/-2-propén-1-ont, világossárga kristályok,

tömegspektrum m/e: M⁺ 293 /100/, 265 /35/, 262 /32/, 165 /73/;

¹H-NMR /CDCl₃, 250 MHz/: 3,98 ppm /s, 6H, -OCH₃/, 6,95 ppm /d, 8 Hz, -CH=CH-/;

3,4-dimetoxi-acetofenon és 4-fenil-benzaldehyd reakciójával /E/-3-/4-bifenilil/-3',4'-dimetoxi-akrilofenont, op.: 135-137

°C, tömegspektrum m/e: M⁺ 344 /100/, 329 /12/, 313 /22/, 267 /16/, 165 /28/;

3,4-dimetoxi-acetofenon és m-/1,2-diklór-vinil-oxi/-benzaldehyd reakciójával sárgás hab alakjában /E/-3-[m/1,2-diklór-vinil-oxi/-fenil]-3',4'-dimetoxi-akrilofenont,

tömegspektrum m/e: M^+ 378 /81/, 267 /17/, 165 /100/;

3,4-dimetoxi-acetofenon és m-fenoxi-benzaldehyd reakciójával
gyanta alakjában /E/-3-/m-fenoxi-fenil/-3',4'-dimetoxi-akrilofenont,

tömegspektrum m/e: M^+ 360 /100/, 329 /27/, 267 /35/, 165 /48/;

3,4-dimetoxi-acetofenon és p-fenoxi-benzaldehyd reakciójával
/E/-3-/p-fenoxi-fenil/-3',4'-dimetoxi-akrilofenont, op.:
120-123 °C;

3,4-dimetoxi-acetofenon és p-[/ α,α,α -trifluor-p-tolil/-oxi]-
-benzaldehyd reakciójával /E/-3-{p-[/ α,α,α -trifluor-p-tolil/-
-oxi]-fenil}-3',4'-dimetoxi-akrilofenont, op.: 120-122 °C
állítunk elő.

4. példa

2,47 g kálium-tercier butilát és 10 ml dimetil-formamid jéggel hűtött oldatához 10 perc alatt keverés közben 5,00 g /E/Z/-3,4-dimetoxi-3-metil-fahéjsav-etil-észter és 3,20 g 4-/metil-tio/-benzaldehyd 15 ml dimetil-formamiddal képezett oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet egy órán át szobahőmérsékleten továbbkeverjük, majd 100 ml vízzel elegyítjük és kétszer 50 ml dietil-éterrel extraháljuk. A vizes fázishoz 7,5 ml 4 n sósavat adunk. A kiváló csapadékot szűrjük, vízzel mossuk és szárítjuk. Toluol és etil-acetát elegyből történő átkristályosítás után sárga kristályok alakjában 5,5 g /2-E/Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[4-/metil-tio/-fenil]-2,4-pentadiénsavat kapunk, op.: 173-179 °C,

tömegspektrum m/e: M^+ 356 /45/, 311 /61/, 264 /100/;

$^1\text{H-NMR}$ /DMSO- d_6 , 250 MHz/: 2,49 ppm /s, SCH_3 /, 3,78 ppm /s, OCH_3 /, 3,81 ppm /s, OCH_3 /, 5,74 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,63 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 8,35 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 12,3 ppm /s (széles), $-\text{COOH}$ /.

A fenti eljárással analóg módon az alábbi vegyületeket állítjuk elő:

/E/Z/-3,4-dimetoxi- β -metil-fahéjsav-etil-észter és 3-/trifluor-metil/-benzaldehyd reakciójával sárga kristályok alakjában

/2-E/Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/ α,α,α -trifluor-m-tolil/-2,4-pentadiénsavat, op.: 150-153 °C;

tömegspektrum m/e: M^+ 378 /82/, 333 /100/, 302 /20/;

$^1\text{H-NMR}$ /DMSO- d_6 , 250 MHz/: 3,79 ppm /s, OCH_3 /, 3,81 ppm /s, OCH_3 /, 5,85 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,79 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 8,42 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 12,5 ppm /s (széles), COOH /;

/E/Z/-3,4-dimetoxi- β -metil-fahéjsav-etil-észter és 4-ciano-benzaldehyd reakciójával /2-E/Z,4-E/-5-/4-ciano-fenil/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2,4-pentadiénsavat, sárgás kristályok, op.: 212-213 °C /bomlás/;

tömegspektrum m/e: M^+ 335 /49/, 290 /100/;

$^1\text{H-NMR}$ /DMSO- d_6 , 250 MHz/: 3,78 ppm /s, OCH_3 /, 3,81 ppm /s, OCH_3 /, 5,88 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,75 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 8,47 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 12,5 ppm /s (széles), COOH /;

/E/Z/-3,4-dimetoxi- β -metil-fahéjsav-etil-észter és 4-/trifluor-metil/-benzaldehyd reakciójával /all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/ α,α,α -trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavat, sárga kristályok, op.: 201-203 °C;

/E/Z/-3,4-dimetoxi-β-metil-fahéjsav-etil-észter és α,α,α,4-tetrafluor-m-tolilaldehid reakciójával /2-E/Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α,4-tetrafluor-m-tolil/-2,4-pentadiénsavat, sárga kristályok, op.: 150-153 °C,

^tömegspektrum m/e: M⁺ 396 /91/, 377 /25/, 351 /100/;

/E/Z/-3,4-dimetoxi-α,β-dimetil-fahéjsav-etil-észter és 4-/trifluor-metil/-benzaldehyd reakciójával sárga hab alakjában /2-E/Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2-metil-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavat,

^tömegspektrum m/e: M⁺ 392 /71/, 347 /65/;

/E/Z/-3,4-dimetoxi-β-metil-fahéjsav-etil-észter és p-/1,1,2,2-tetrafluor-etoxi/-benzaldehyd reakciójával /all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[p-/1,1,2,2-tetrafluor-etoxi/-fenil]-2,4-pentadiénsavat, op.: 179-182 °C;

/E/Z/-3,4-dimetoxi-β-metil-fahéjsav-etil-észter és p-/trifluor-metoxi/-benzaldehyd reakciójával /all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[p-/trifluor-metoxi/-fenil]-2,4-pentadiénsavat, op.: 188-190 °C;

/E/Z/-3,4-dimetoxi-β-metil-fahéjsav-etil-észter és 4-klór-3-/trifluor-metil/-benzaldehyd reakciójával /all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[4-klór-3-/trifluor-metil/-fenil]-2,4-pentadiénsavat, op.: 175 °C /bomlás/;

/E/Z/-3,4-dimetoxi-β-metil-fahéjsav-etil-észter és m-[/α,α,α-trifluor-m-tolil/-oxi]-benzaldehyd reakciójával /all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-{m-[/α,α,α-trifluor-m-tolil/-oxi]-fenil}-2,4-pentadiénsavat, gyanta,

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 400 MHz/: 3,89 ppm /s, OCH_3 /, 3,93 ppm /s, OCH_3 /, 5,89 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,69 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 8,40 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /;

/E/Z/-3,4-dimetoxi- β -metil-fahéjsav-etil-észter és m-/3,5-diklór-fenoxi/-benzaldehyd reakciójával /all-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-[m-/3,5-diklór-fenoxi/-fenil]-2,4-pentadiénsavat, gyanta,

$^1\text{H-NMR}$ / CDCl_3 , 400 MHz/: 3,90 ppm /s, OCH_3 , 3,94 ppm /s, OCH_3 /, 5,80 ppm /s, $=\text{CHCO}-$ /, 6,68 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /, 8,41 ppm /d, 16 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ /;

/E/Z/-3,4-dimetoxi- β -metil-fahéjsav-etil-észter és 4-fluor-3-fenoxi-benzaldehyd reakciójával 3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/4-fluor-3-fenoxi-fenil/-2,4-pentadiénsavat, op.: 116-120 °C;

/E/Z/-3-fluor-4-metoxi- β -metil-fahéjsav-etil-észter és 4-/trifluor-metil/-benzaldehyd reakciójával /all-E/-3-/3-fluor-4-metoxi-fenil/-5-/ α,α,α -trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavat, op.: 160-164 °C;

/E/Z/-4-metoxi- β -metil-fahéjsav-etil-észter és 4-/trifluor-metil/-benzaldehyd reakciójával /all-E/-3-/4-metoxi-fenil/-5-/ α,α,α -trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavat, op.: 202-203 °C;

/E/Z/-3,4-dimetoxi- α,β -dimetil-fahéjsav-etil-észter és 4-/trifluor-metil/-benzaldehyd reakciójával 3-/3,4-dimetoxi-fenil/-2-metil-5-/ α,α,α -trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavat, gyanta,

tömegspektrum m/e: M^+ 392 /100/, 347 /60/

Állítunk elő.

5. példa

8,0 g kálium-tercier butilát és 250 ml 1,2-dimetoxi-
-etán szuszpenziójához keverés közben a nedvesség kizárása
mellett 16,0 g foszfono-ecetsav-trietil-észtert csepegtetünk.
A reakcióelegyet 2 órán át 50 °C-on állni hagyjuk. Ezután egy-
szerre 16,0 g /E/-1-/3,4-dimetoxi-fenil/-3-/α,α,α-trifluor-p-
-tolil/-2-propén-1-ont adunk hozzá. A reakcióelegyet 16 órán át
visszafolyató hűtő alkalmazása mellett forraljuk, majd az oldó-
szert vákuumban eltávolítjuk. A maradékot jegesvízzel elegyít-
jük és háromszor 100 ml metilén-kloriddal extraháljuk. Az egye-
sitett extraktumokat vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfát
felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk. A maradékot kovássav-
gélén végzett kromatografálással és metilén-kloridos eluálással
tisztítjuk. Narancsszinű olaj alakjában /2-E/Z,4-E/-3-/3,4-dimet-
oxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsav-etil-
-észtert kapunk.

4,0 g /2-E/Z,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-
-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsav-etil-észter és 30 ml metanol
oldatát 11 ml 1 n nátrium-hidroxid-oldattal elegyítjük és a
reakcióelegyet keverés közben 3 órán át visszafolyatú hűtő al-
kalmazása mellett forraljuk. A reakcióelegyet 50 ml vízzel hi-
gitjuk és 2 n sósavval megsavanyítjuk. A kiváló csapadékot szür-
jük, vízzel mossuk és szárítjuk. Sárga por alakjában 3,4 g
/2-E,4-E/-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-
-pentadiénsavat kapunk, op.: 201-203 °C.

Tömegspektrum m/e: M⁺ 378 /48/, 359 /8/, 333 /100/;

¹H-NMR /DMSO-d₆, 250 MHz/: 3,78 ppm /s, OCH₃/, 3,81 ppm /s,
OCH₃/, 5,86 ppm /s, =CHCO-/ , 6,75 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/ ,

7,96 ppm /d, 16 Hz, -CH=CH-/, 12,5 ppm /s (széles), COOH/.

A fenti eljárással analóg módon

3-fluor-4-metoxi-acetofenon és foszfono-acetsav-trietil-észter reakciójával részben kristályos anyag alakjában 3-fluor-4-

-metoxi- β -metil-fahéjsav-etil-észtert állítunk elő, amely

$^1\text{H-NMR}$ szerint 4:1 arányu E/Z izomer-elegyből áll;

tömegspektrum m/e: M^+ 238 /97/, 193 /100/, 166 /65/.

III. Formálási példák

6. példa

Alábbi összetételű porkeveréket készítünk:

<u>Komponens</u>	<u>Mennyiség, tömegrész</u>
/I/ általános képletű hatóanyag	25
Hidratált kovács	25
Nátrium-lignoszulfonát	10
Nátrium-laurilszulfát	2
Kalcium-karbonát	<u>38</u>
	100

A folyékony vagy megolvasztott hatóanyagot a kovácsra felvisszük, majd a többi komponenst hozzákeverjük és a kapott keveréket megfelelő malomban finomra őröljük.

7. példa

Alábbi összetételű emulgeálható koncentrátumot készítünk:

<u>Komponens</u>	<u>Mennyiség, g/liter</u>
/I/ általános képletű hatóanyag	250
Poliarilfenol-/18/-etoxilát /emulgeáló- szer/	300
N-metil-2-pirrolidon /oldószer/	ad 1 liter

A hatóanyagot és az emulgeálószeret az oldószerben felvesszük. Átlátszó, hidegen stabil oldat képződik, amelyet vízbe öntve majdnem teljesen átlátszó, permetléként felhasználható emulziót nyerünk.

Szabadalmi igénypontok

1. Fungicid szer, azzal j e l l e m e z v e , hogy hatóanyagként hatásos mennyiségben legalább egy /I/ általános képletű vegyületet

/mely képletben

R^1 jelentése halogén-/1-6 szénatomos alkil/-, halogén-/2-6 szénatomos alkenil/-, halogén-/1-6 szénatomos alkoxi/-, halogén-/2-6 szénatomos alkenil/-oxi-, 1-6 szénatomos alkil-tio-, halogén-/1-6 szénatomos alkil/-tio- vagy cianocsoport vagy adott esetben helyettesített fenil- vagy adott esetben helyettesített fenoxics csoport;

R^2 jelentése hidrogén- vagy halogénatom;

R^3 jelentése halogénatom, 1-6 szénatomos alkil- vagy 1-6 szénatomos alkoxics csoport;

R^4 jelentése hidrogénatom vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport;

R^5 és R^6 jelentése egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy R^5 és R^6 a nitrogénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, morfolino- vagy tio-morfolino-csoportot képeznek és

n értéke 1, 2 vagy 3/

és formálási segédanyagokat tartalmaz.

/Elsőbbség: 1987. 09. 16./

2. Az 1. igénypont szerinti fungicid szer, azzal j e l l e m e z v e , hogy hatóanyagként R^1 helyén trifluor-metil- vagy trifluor-metoxi-csoportot tartalmazó /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz.

/Elsőbbség: 1987. 09. 16./

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti fungicid szer, azzal j e l l e m e z v e , hogy hatóanyagként R^3 helyén metoxicsoportot tartalmazó /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz.

/Elsőbbség: 1987. 09. 16./

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti fungicid szer, azzal j e l l e m e z v e , hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben az egyetlen vagy valamelyik R^3 csoport a m- vagy p-helyzetben helyezkedik el.

/Elsőbbség: 1987. 09. 16./

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti fungicid szer, azzal j e l l e m e z v e , hogy hatóanyagként $-NR^5R^6$ helyén morfolino- vagy tio-morfolino-csoportot tartalmazó /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz.

/Elsőbbség: 1987. 09. 16./

6. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti fungicid szer, azzal j e l l e m e z v e , hogy hatóanyagként $-NR^5R^6$ helyén etil-metil-amino-csoportot tartalmazó /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz. /Elsőbbség: 1988. 07. 13./

7. Az 1. igénypont szerinti fungicid szer, azzal j e l l e m e z v e , hogy hatóanyagként hatásos mennyiségben 4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-morfolint;
4-[3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadienoil]-tio-morfolint vagy
N-etil-N-metil-3-/3,4-dimetoxi-fenil/-5-/α,α,α-trifluor-p-tolil/-2,4-pentadiénsavamidot

tartalmaz.

/Elsőbbség: 1987. 09. 16./

8. Eljárás /I/ általános képletű vegyületek előállít-
tására

/mely képletben

R^1 jelentése halogén-/1-6 szénatomos alkil/-, halogén-/2-6 szén-
atomos alkenil/-, halogén-/1-6 szénatomos alkoxi/-, halogén-
-/2-6 szénatomos alkenil/-oxi-, 1-6 szénatomos alkil-tio-,
halogén-/1-6 szénatomos alkil/-tio- vagy cianocsoport vagy
adott esetben helyettesített fenil- vagy adott esetben he-
lyettesített fenoxics csoport;

R^2 jelentése hidrogén- vagy halogénatom;

R^3 jelentése halogénatom, 1-6 szénatomos alkil- vagy 1-6 szén-
atomos alkoxics csoport;

R^4 jelentése hidrogénatom vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport;

R^5 és R^6 jelentése egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkil-
csoport vagy R^5 és R^6 a nitrogénatommal együtt, amelyhez
kapcsolódnak, morfolino- vagy tio-morfolino-csoportot képez-
nek és

n értéke 1, 2 vagy 3/

azzal j e l l e m e z v e , hogy

a/ valamely /II/ általános képletű ketont /mely kép-
letben R^1 , R^2 , R^3 és n jelentése a fent megadott/ valamely
/III/ általános képletű foszfono-alkánsav-amiddal reagáltatunk
/mely képletben R^4 , R^5 és R^6 jelentése a fent megadott és R^7
és R^8 jelentése egymástól függetlenül kis szénatomszámu alkil-
vagy arilcsoport/; vagy

b/ valamely /IV/ általános képletű akrilsavat /mely

képletben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és n jelentése a fent megadott/ vagy reakcióképes származékát valamely /V/ általános képletű aminnal /mely képletben R^5 és R^6 a fenti jelentésű/ vagy reakcióképes származékával reagáltatjuk.

/Elsőbbség: 1987. 09. 16./

9. Eljárás fungicid szer előállítására, azzal j e l l e m e z v e , hogy egy vagy több, az 1. igénypontban meghatározott /I/ általános képletű vegyületet formálási segédanyagokkal összekeverünk.

/Elsőbbség: 1987. 09. 16./

10. Eljárás gombák irtására a mezőgazdaságban és a kertészetben, azzal j e l l e m e z v e , hogy a védendő termést vagy terményt az 1-5. és 7. igénypontok bármelyike szerinti fungicid szer hatásos mennyiségével kezeljük.

/Elsőbbség: 1987. 09. 16./

11. Eljárás gombák irtására a mezőgazdaságban és a kertészetben, azzal j e l l e m e z v e , hogy a védendő termést vagy terményt a 6. igénypont szerinti fungicid szer hatásos mennyiségével kezeljük.

/Elsőbbség: 1988. 07. 13./

12. Az 1-5. és 7. igénypontok bármelyike szerinti fungicid szerek felhasználása a mezőgazdaságban és a kertészetben gombák irtására.

/Elsőbbség: 1987. 09. 16./

13. A 6. igénypont szerinti fungicid szerek felhasználása a mezőgazdaságban és a kertészetben gombák irtására.

/Elsőbbség: 1988. 07. 13./

+ 2 lap rajt
kint

A bejelentő helyett
a meghatalmazottak
Dr. JALOSVÉSKY GYÖRGYNÉ
ügyvéd

4715/88

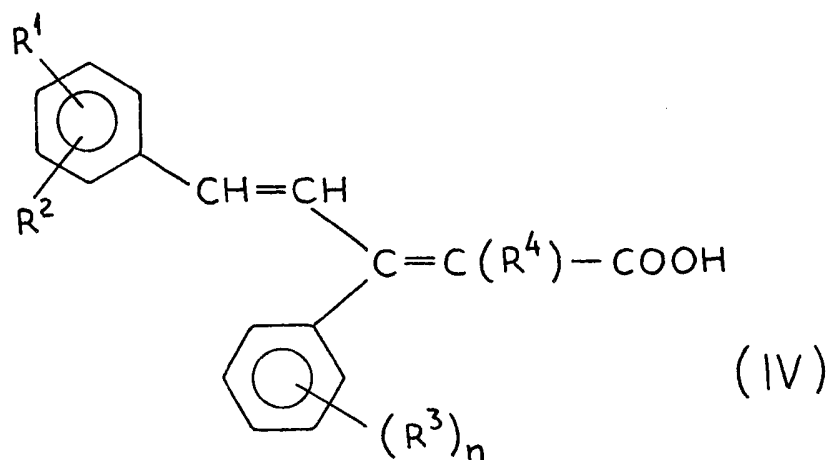
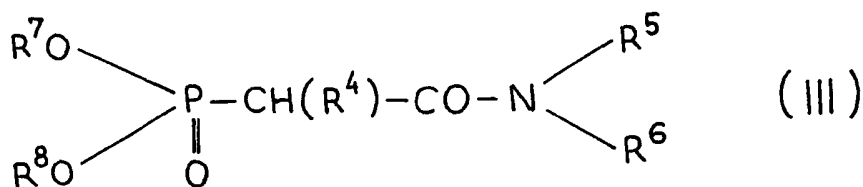
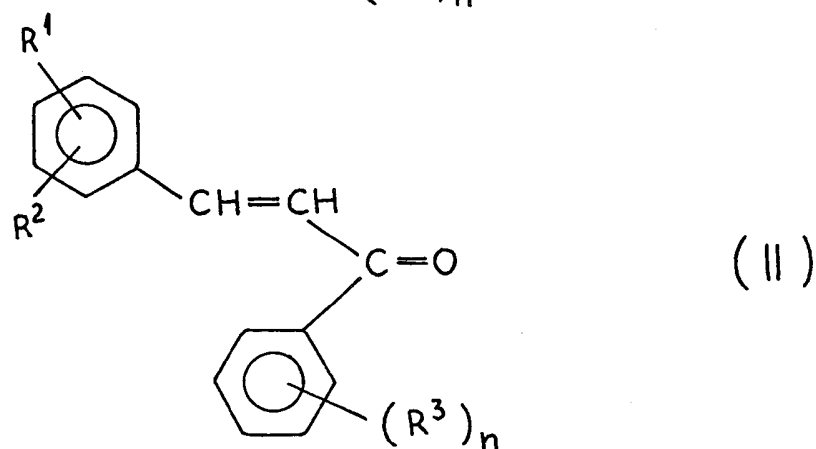
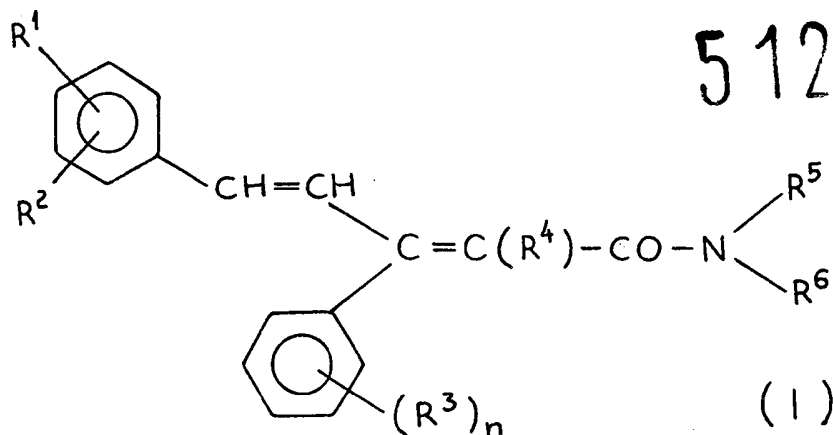


1988. 11. 17.
TUD 17



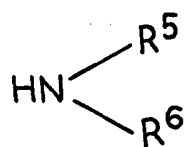
KÖZZÉTÉTELI ^{2/1}
PÉLDÁNY

51240--

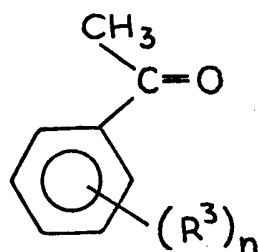


165/939

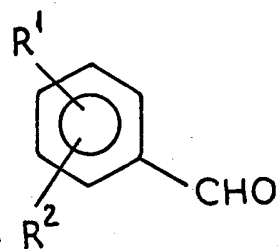
[Handwritten signature]



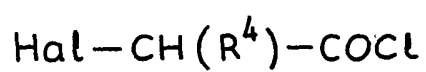
(V)



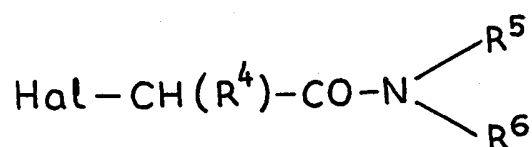
(VI)



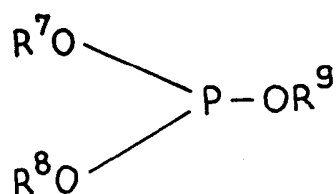
(VII)



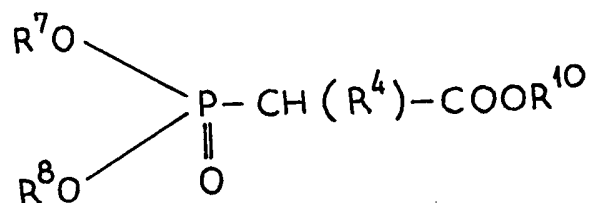
(VIII)



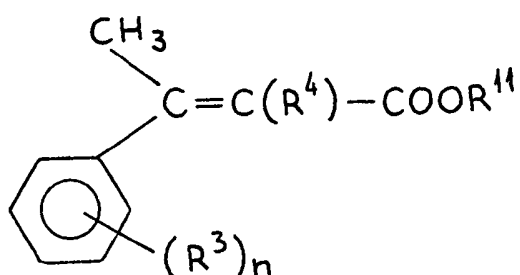
(IX)



(X)



(XI)



(XII)