HU 000021421 7 B

(19) Országkód:

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

214 217 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 92 02588
(22) A bejelentés napja: 1992. 08. 07.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 41 26 937.3 1991. 08. 10. DE

(40) A közzététel napja: 1993. 03. 01.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1998. 01. 28.

(51) Int. Cl.[6]

C 07 D 403/12
C 07 D 403/14
C 07 D 405/12
C 07 D 413/12
C 07 D 417/12
C 07 D 251/26
C 07 D 239/60
C 07 F 9/58
A 01 N 43/54
A 01 N 43/66
C 07 D 409/12
C 07 D 401/12

(72) Feltalálók:
dr. Gerber, Matthias, Mutterstadt (DE)
dr. Meyer, Norbert, Ladenburg (DE)
dr. Rheinheimer, Joachim, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. Saupe, Thomas, Sandhausen (DE)
dr. Vogelbacher, Uwe Josef, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. Walter, Helmut, Obrigheim (DE)
dr. Westphalen, Karl-Otto, Speyer (DE)

(73) Szabadalmas:
BASF AG, Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képviselő:
S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54) **Szalicil-éter-származékokat tartalmazó herbicid készítmények, eljárás szalicil-éter-származékok előállítására és gyomirtási eljárás**

(57) KIVONAT

A találmány az (I) általános képletű szalicil-éter-származékokat hatóanyagként tartalmazó herbicid készítményekre, a szalicil-éter-származékok előállítására szolgáló eljárásra, valamint a herbicid készítményekkel végzett gyomirtási eljárásra vonatkozik. Az (I) általános képletben

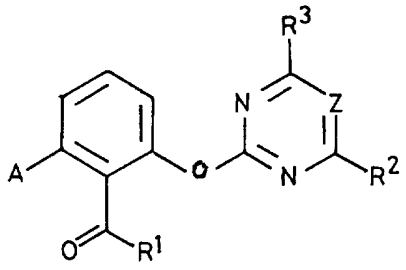
R^1 jelentése (a) általános képletű csoport, amelyben

R^6 és R^7 jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

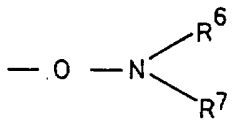
R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkoxicsoport;

Z jelentése nitrogénatom vagy metincsoport, és

A jelentése adott esetben halogénatommal szubsztituált tienilcsoport.



(I)



(a)

HU 214 217 B

A találmány az (I) általános képletű szalicil-éter-származékokat hatóanyagként tartalmazó herbicid készítményekre, a szalicil-éter-származékok előállítására szolgáló eljárásra, valamint a herbicid készítményekkel végzett gyomirtási eljárásra vonatkozik. Az (I) általános képletben

R^1 jelentése (a) általános képletű csoport, amelyben

R^6 és R^7 jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkoxicsoport;

Z jelentése nitrogénatom vagy metincsoport, és

A jelentése adott esetben halogénatommal szubsztituált tienilcsoport.

Előnyösen

R^2 és R^3 jelentése metoxicsoport,

R^6 és R^7 jelentése metilcsoport és

z jelentése metincsoport.

Az EP-A-0 223 406, EP-A-0 249 708, EP-A-0 287 072, EP-A-0 426 479, EP-A-0 287 079, EP-A-0 346 789 és EP-A-0 402 751 számú leírások herbicid hatású szalicilsav-származékokat és kénanalógjaikat ismertetik. Továbbra is igény van herbicidként hatásos szalicilsav-származékokra.

A találmány feladata ezért új szalicilsav-származékok előállítása, amelyek az eddigieknél jobb herbicid tulajdonságokkal vagy további, a növényvédelemben megkívánt tulajdonságokkal, így a növekedést szabályozó, fungicid vagy a nitrifikációt gátló tulajdonságokkal rendelkeznek.

Ennek a feladatnak megfelelően találtuk a fentiekben definiált (I) általános képletű vegyületeket. Eljárást dolgoztunk ki az (I) általános képletű vegyületek előállítására és nem kívánatos növények irtására az (I) általános képletű vegyületekkel.

Az (I) általános képletű vegyületek előállításához köztitermékként a (II) általános képletű új szalicilsav-származékok szolgálnak.

Az (I) általános képletű vegyületeket például úgy állítjuk elő, hogy egy (II) általános képletű megfelelően szubsztituált szalicilsav-származékot – amely egyes esetekben ismert vagy ismert előtermékekből a szokásos eljárásokkal előállítható – bázis jelenlétében egy megfelelő (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk. A reakciót az [A] reakcióvázlat szemlélteti. A (III) általános képletben R^{13} egy szokásos nukleofug kilépő csoport, például halogén-, így klór-, bróm- vagy jód-, aril- vagy alkil-szulfonil-, így például toluolszulfonil- vagy metil-szulfonilcsoport vagy egy hasonló megfelelő kilépő csoport. Reakcióképes R^{13} szubsztituenssel rendelkező (III) általános képletű vegyületek ismertek vagy a szakember számára könnyen előállíthatók. Bázisként használhatók az alkáli- vagy föld- alkálifém-hidridek, így a nátrium-hibrid vagy a kalcium-hidrid, alkálifém-hidroxidok, így a nátrium-hidroxid vagy kálium-hidroxid, alkálifém-alkoholátok, így a kálium-terc-butilát, alkálifém-karbonátok, így a nátrium-karbonát vagy kálium-karbonát, alkálifém-amidok, így a nátrium-amid vagy litium-diizopropil-amid vagy a tercier aminok. Szervetlen bázis alkalmazása esetén fázistranszferkatalizátort adhatunk a reakciókeverékhez, ha ez a reakciót elősegíti.

Az (I) általános képletű vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy a megfelelő karbonsavakból indulunk ki, vagyis olyan (I) általános képletű vegyületekből, amelyek képletében R^1 hidroxicsoport, és ezeket a karbonsavakat először a szokásos módon aktivált formává, így egy halogeniddé vagy imidazoliddá átalakítjuk, majd ezeket a megfelelő hidroxilvegyületekkel reagáltatjuk. Ez a két művelet például oly módon egyszerűsíthető, hogy a karbonsavat vízlehasító szer, így egy karbodiimid jelenlétében reagáltatjuk a hidroxilvegyülettel.

A (III) általános képletű köztitermékek – ha A szénatomon keresztül kapcsolódó heteroaromás csoport – a [B] reakcióvázlat szerint előállíthatók egy (IV) általános képletű 1,3-dikarbonilvegyületből (R^5 adott esetben fenilcsoporttal szubsztituált 1–10 szénatomos, elsősorban 1–4 szénatomos alkilcsoport) és egy α, β – telítetlen (V) általános képletű ketonból („A" jelentése szénatomon keresztül kapcsolódó aromás vagy heteroaromás csoport).

Emellett a (IV) és (V) általános képletű vegyületek ismertek vagy a szokásos eljárásokkal könnyen előállíthatók. Bázisként a fent említettek használhatók. Savakként az erős savak felelnek meg, így például a sósav, hidrogén-bromid, tetrafluor-bórsav, toluolszulfonsav vagy trifluor-ecetsav. A hidrogén-bromid lehasítását végezhetjük termikusan vagy bázis, például egy szerves amin jelenlétében.

Ha A jelentése a (II) általános képletű vegyületben nitrogénatomon keresztül kapcsolódó heteroaromás csoport akkor ezt a köztitermékét a [C] reakcióvázlat szerint állíthatjuk elő („A" nitrogénatomon keresztül kapcsolódó heteroaromás csoport). $M^+ A^-$ a mindenkori alkálifém-azolid. A (VII) általános képletű nitrilek hasításánál alkoholokként elsősorban az 1–4 szénatomos alkilalkoholok jönnek számításba.

A fentiek szerint előállított (II) általános képletű köztitermékek általában mint alkil-észterek képződnek, amelyek ismert eljárásokkal a karbonsavakká hidrolizálhatók. Ez utóbbiak a szakirodalomból ismert eljárásokkal különböző észterekké alakíthatók.

A találmány szerinti, (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó készítmények közvetlenül permetezhető oldatok, porok, szuszpenziók, nagy %-tartalmú vizes, olajos vagy más szuszpenziók vagy diszperziók, emulziók, olajdiszperziók, paszták, porozószerek, szórószerek vagy granulátumok formájában, permetezéssel, ködképzéssel, porozással, kiszórással vagy kiöntéssel használhatók. A felhasználási formák a felhasználás céljaihoz igazodnak, de minden esetben biztosítaniuk kell a találmány szerinti hatóanyagok lehető legfinomabb eloszlatását.

Az (I) általános képletű vegyületek általában alkalmasak közvetlenül permetezhető oldatok, emulziók, paszták vagy olajdiszperziók előállításához. Inert adalékanyagokként számításba vehetők a közepes-magas forráspontú ásványolajfrakciók, így a kerozin és díezelolaj, továbbá szénkátrányolajok, valamint növényi és állati eredetű olajok, az alifás, ciklusos és aromás szénhidro-

gének, például toluol, xilol, paraffin, tetrahidronaftalin, alkilezett naftalinok vagy ezek származékai, metanol, etanol, propanol, butanol, ciklohexanol, ciklohexanon, klór-benzol, izoforon vagy erősen poláris oldószerek, így az N,N-dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid, N-metil-pirrolidon vagy a viz.

Vizes felhasználási formák előállíthatók emulziókoncentrátumokból, diszperziókból, pasztákból, nedvesíthető porokból vagy vízben diszpergálható granulátumokból, víz hozzáadásával. Emulziók, paszták vagy olajdiszperziók előállításához a szubsztrátumok mint olyanok vagy egy olajban vagy oldószerben oldva, nedvesítő, tapadást elősegítő, diszpergáló vagy emulgeáló szerekkel vízben homogenizálhatók. A hatóanyagokból, nedvesítő, tapadást elősegitő, diszpergáló vagy emulgeáló szerekből és adott esetben oldószerből vagy olajból álló koncentrátumok is előállíthatók, amelyek vízzel higithatók.

Felületaktív anyagokként számításba vehetők az aromás szulfonsavak, például lignin-, fenol-, naftalin- és dibutil-naftalinszulfonsavak, valamint a zsírsavak, alkil- és alkil-aril-szulfonátok, alkil-, lauriléter- és zsíralkohol-szulfátok alkáli-, földalkáli- vagy ammóniumsói, valamint a szulfatált hexa-, hepta- és oktadekanolok és zsíralkohol-glikoléterek sói, szulfonált naftalinnak és származékainak formaldehiddel képezett kondenzációs termékei, naftalin, illetve naftalinszulfonsavak kondenzációs termékei fenollal és formaldehiddel, polioxietilén-oktilfenoléter, etoxilezett izooktil-, oktil- vagy nonil-fenol, alkil-fenol- és tributil-fenol-poliglikoléter, alkil-aril-poliéter-alkoholok, izotridecilalkohol, zsíralkohol-etilénoxid kondenzátumok, etoxilezett ricinusolaj, polioxietilén-alkiléter vagy polioxipropilén, lauril-alkohol-poliglikol-éter-acetát, szorbit-észter, lignin-szulfit-szennylúgok vagy metil-cellulóz.

A porkészítményeket, szóró és porozószereket úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot egy szilárd hordozóanyaggal együtt megőröljük.

A granulátumokat, például a bevonattal ellátott, impregnált és homogén granulátumokat úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot szilárd hordozóanyagon megkötjük. Szilárd hordozóanyagok az ásványi földek, így kovasavgél, kovasavak, szilikátok, talkum, kaolin, mészkő, mész, kréta, bólusz, lösz, agyag, dolomit, diatómaföld, kalcium- és magnézium-szulfát, magnézium-oxid, őrölt műanyagok, műtrágyák, így ammónium-szulfát, ammónium-foszfát, ammónium-nitrát, karbamidok és növényi termékek, így gabonaliszt, fahéj-, fa- és dióhéjliszt, cellulózpor vagy más szilárd hordozóanyagok.

A készítmények 0,l–95 tömeg%, előnyösen 0,5–90 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak. A hatóanyagokat 90–100%, előnyösen 95–100% (MMR-spektrum szerint) tisztaságban alkalmazzuk.

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületekből például a következőképpen állítunk elő készítményeket.

I. 90 tömegrész 1.001 számú vegyületet 10 tömegrész N-metil-α-pirrolidonnal elkeverünk, így oldatot kapunk, amely alkalmas a legkisebb cseppekben való felhasználásra.

II. 20 tömegrész 1.001 számú vegyületet feloldunk egy olyan keverékben, amely 80 tömegrész xilolt, 10 tömegrész, 8–10 mol etilén-oxidból és 1 mól olajsav-N-monoetanolamidból álló addiciós terméket, 5 tömegrész dodecilbenzolszulfonsav-kalciumsót és 5 tömegrész, 40 mol etilén-oxidból és 1 mól ricinusolajból álló addíciós terméket tartalmaz. A keveréket 100 000 tömegrész vízbe öntjük és abban finoman eloszlatjuk, így 0,02 tömeg% hatóanyagot tartalmazó vizes diszperziót kapunk.

III. 20 tömegrész 1.002 számú vegyületet feloldunk egy olyan keverékben, amely 40 tömegrész ciklohexanont, 30 tömegrész izobutanolt, 20 tömegrész, 7 mól etilén-oxidból és 1 mól izooktil-fenolból álló addíciós terméket és 10 tömegrész, 40 mól etilén-oxidból és 1 mól ricinusolajból álló addiciós terméket tartalmaz. Az oldatot 100 000 tömegrész vízbe öntjük és abban finoman eloszlatjuk, így 0,02 tömeg% hatóanyagot tartalmazó vizes diszperziót kapunk.

IV. 20 tömegrész 1.002 számú hatóanyagot feloldunk egy olyan keverékben, amely 25 tömegrész ciklohexanont, 65 tömegrész 210–280 °C forráspontú ásványolajfrakciót és 10 tömegrész, 40 mól etilén-oxidból és 1 mól ricinusolajból álló addíciós terméket tartalmaz. Az oldatot 100 000 tömegrész vízbe öntjük és abban finoman eloszlatjuk, így 0,02 tömeg% hatóanyagot tartalmazó vizes diszperziót kapunk.

V. 20 tömegrész 1.001 számú hatóanyagot 3 tömegrész diizobutil-naftalin-α-szulfonsav-nátriumsóval, szulfit-szennylúgból származó 17 tömegrész ligninszulfonsav-nátriumsóval és 60 tömegrész por alakú kovasavgéllel jól összekeverünk és kalapácsmalomban megőrülünk. A keveréket 20 000 tömegrész vízben finoman eloszlatva 0,l tömeg% hatóanyagot tartalmazó permetlét kapunk.

VI. 3 tömegrész 1.001 számú hatóanyagot 97 tömegrész finomszemcsés kaolinnal összekeverünk. Ily módon 3 tömeg% hatóanyagot tartalmazó porozószert kapunk.

VII. 30 tömegrész 1.002 számú hatóanyagot alaposan elkeverünk 92 tömegrész por alakú kovasavgéllel, amelynek felületére 8 tömegrész paraffinolajat permeteztünk. Így a hatóanyag jó tapadóképességgel rendelkező készítményét kapjuk.

VIII. 20 tömegrész 1.002 számú hatóanyagot alaposan összekeverünk 2 tömegrész dodecil-benzolszulfonsav-kalciumsóval, 8 tömegrész zsíralkohol-poliglikoléterrel, 2 tömegrész fenol-karbamid-formaldehid kondenzátum nátriumsóval és 68 tömegrész paraffinos ásványolajjal. Ily módon stabil, olajos diszperziót kapunk.

A találmány szerinti herbicid szereket, illetve hatóanyagokat, alkalmazhatjuk a növények kikelése előtt vagy után. Ha a hatóanyagok bizonyos kultúrnövényekre kevésbé elviselhetők, akkor olyan kihordási technikákat alkalmazhatunk, amelyeknél a herbicid készítményt a permetezőberendezés segítségével úgy permetezzük, hogy az érzékeny kultúrnövény leveleit a permetlé lehetőleg ne érje, miközben a hatóanyagok az alul növekedő, nemkívánatos növények leveleire vagy a nem fedett talajfelületre jutnak (post-directed, lay-by).

A herbicid hatóanyagok felhasználási mennyiségei az

irtás céljától, az évszaktól, a célnövénytől és a növekedési stádiumtól függően 0,001–3,0, előnyösen 0,005–0,5 kg/ha hatóanyag.

A herbicid szerek, illetve a hatóanyagok a növény kikelése előtt vagy után alkalmazhatók. Ha a hatóanyagok bizonyos kultúrnövényekre kevésbé elviselhetők, akkor olyan kihordási technikák alkalmazhatók, amelyeknél a herbicid készítményt a permetezőberendezés segítségével úgy permetezzük, hogy az az érzékeny kultúrnövény leveleit lehetőleg ne érje, hanem a hatóanyag az alul növő nem kívánatos növényekre vagy a fedetlen talajfelületre jusson (post-directed, lay-by).

A hatóanyagok felhasználási mennyiségei az irtás céljától, az évszaktól, a célnövénytől és a növekedési stádiumtól függően 0,001–3,0, előnyösen 0,15–1,0 kg hatóanyag/ha.

Az alkalmazási eljárások sokféleségét tekintve a találmány szerinti vegyületek, illetve az ezeket tartalmazó készítmények a kultúrnövény igen nagy számánál használhatók nemkívánatos növények irtására. Ilyen kultúrákként például a következők jönnek számításba:

Botanikai név	*Magyar név*
Allium cepa	vöröshagyma
Ananas comosus	ananász
Arachis hypogaea	földimogyoró
Asparagas officinalis	spárga
Avena sativa	zab
Beta vulgaris spp.altissima	cukorrépa
Beta vulgaris spp.rapa	takarmányrépa
Beta vulgaris spp. esculenta	vörösrépa
Brassica napus var. napus	repce
Brassica napus var. napobrassica	karórépa
Brassica napus var. rapa	tarlórépa
Brassica rapa var.silvestris	réparepce
Camellia sinensis	teacserje
Carthamus tinctorius	kerti pórsáfrány
Carya illinoinensis	hikoridió
Citrus limon	citrom
Citrus maxima	grape fruit
Citrus reticulata	mandarin
Citrus sinensis	narancs
Coffea arabica (C. canephora, C.liberica)	kávécserje
Cucumis melo	sárgadinnye
Cucumis sativus	uborka
Cynodon dactylon	csillagpázsit
Daucus carota	sárgarépa
Elaeis guineensis	olajpálma
Fragaria vesca	szamóca
Glycine max	szójabab
Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium)	gyapotcserje
Helianthus annuus	napraforgó
Helianthus tuberosus	csicsóka
Hevea brasiliensis	kaucsukfa
Hordeum vulgare	árpa
Humulus lupulus	komló
Ipomea batatas	édesburgonya
Juglans regia	diófa
Lactuca sativa	fejessaláta
Lens culinaris	lencse
Linam usitatissimum	rostlen
Lycopersicon lycopersicum	paradicsom
Malus spp.	alma
Menihot esculenta	manióka
Medicago sativa	lucerna
Mentha piperita	borsosmenta
Musa spp.	banán
Nicotiana tabacum (N. rustica)	dohány
Olea europaea	olajfa
Oryza sativa	rizs
Panicum miliaceum	köles
Phaseolus lunatus	holdbab
Phaseolus mungo	mungóbab
Phaseolus vulgaris	bokorbab
Pennisetum glaucum	tollborzfű
Petroselium crispum spp.tuberosum	gyökérpetrezselyem
Picea abies	vörös lucfenyő
Abies alba	jegenyefenyő
Pinus spp.	erdei fenyő
Pisum sativum	vetőborsó
Prunus avium	cseresznye
Prunus domestica	szilva
Prunus dulcis	mandula
Prunus persica	őszibarack
Pyrus communis	körte
Ribes sylvestre	piros ribiszke
Ribes uva-crispa	egres
Ricinus communis	ricinus
Saccharum officinarium	cukornád
Seceale cereale	rozs
Sesamum indicum	szezám
Solanum tuberosum	burgonya
Sorghum bicolor (S.vulgare)	seprőcirok
Sorghum dochna	cukorcirok
Spinacia oleraca	spenót
Theobroma cacao	kakaócserje
Trifolium pratense	vöröshere
Triticum aestivum	búza
Triticum durum	durumbúza
Vaccinium corymbosum	termesztett áfonya
Vaccinium vitis-idaea	vörös áfonya
Vicia faba	lóbab
Vigna sinensis (V.unguiculata)	tehénborsó
Vitis vinifera	szőlő
Zea mays	kukorica

A felhasználási mennyiség a kívánt hatás jellegétől függően 0,02–3 kg hatóanyag/ha. Az új vegyületek alkalmazhatók az anyagvédelemben (favédelemben) is, például a Paecilomyces variotii ellen.

A vetőmagkezeléshez általában 0,001–50 g, előnyösen 0,1–10 g hatóanyag szükséges 1 kg vetőmaghoz.

A készítmény, illetve az ebből előállított használatra kész szerek, például oldatok, emulziók, szuszpenziók, porok, finom porok, paszták vagy granulátumok ismert módon használhatók, például permetezéssel, ködképzéssel, porozással, kiszórással, csávázással vagy kiöntéssel.

A hatásspektrum szélesítése és hatásfokozás elérése céljából a találmány szerinti (I) általános képletű vegyületek más herbicid és növekedésszabályozó hatóanyagcsoportok számos képviselőjével keverhetők és együtt kihordhatók. Ilyen bekeverhető partnerek például a diazin, (4H)-3,1-benzoxazin-származékok, benzotiadiazinonok, 2,6-dinitro-anilinok, N-fenil-karbamátok, tiol-karbamátok, halogén-karbonsavak, triazinok, amidok, karbamidok, difenil-éterek, triazinonok, uracilok, benzofurán-származékok, ciklohexán-1,3-dion-származékok, kinolin-karbonsav-származékok, aril-oxi- és heteroaril-oxi-fenoxi-propionsavak, valamint ezek sói, észterei, amidjai és más származékai.

Hasznos lehet továbbá az (I) általános képletű vegyületeket magukban vagy más herbicidekkel kombinálva, még más növényvédő szerekkel keverve együtt használni, például olyan szerekkel, amelyekkel kártevők vagy a növényekre kórokozó gombák, illetve baktériumok irthatók. Érdeklődésre tarthat számot továbbá a bekeverés ásványi sóoldatokkal, amelyek a táp- és nyomelemhiányok megszüntetésére alkalmazhatók. A növényekre nem toxikus olajok és olajos koncentrátumok is bekeverhetők.

A találmány szerinti vegyületek előállítását a szintézispéldák szemléltetik.

1. példa

Általános előírás aromás karbonsav-hidroxil-amin-észterek vagy hasonló (I) általános képletű vegyületek előállítására

A mindenkori aromás 2-(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-oxi-karbonsav 3,2 mmol mennyiségét 20 ml dimetoxi-etánban előkészítjük és 3,2 mm-nol nátrium-hidridet adunk hozzá, ekkor azonnal gázfejlődés lép fel. A reakcióelegyet 1 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 0 °C-ra lehűtjük és 3,5 mmol oxalil-kloridot adunk hozzá. Az elegyet 0 °C-on 1 órán át keverjük és a feleslegben lévő oxalil-klorid eltávolítása céljából az oldószernek körülbelül 30%-át vákuumban lepároljuk. A maradékhoz 4,2 mmol mindenkori hidroxil-amint adunk vagy egy megfelelő hidroxi-vegyületet 10 ml dimetoxi-etánban oldva, majd 0 °C-on 3,2 mmol piridint, és a reakcióelegyet körülbelül 1 óra alatt szobahőmérsékletre melegítjük. A keveréket 120 ml hideg vízbe öntjük és metilén-dikloriddal extraháljuk. A szerves fázist vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk és vákuumban bepároljuk. A visszamaradó anyagot kovasavgélen kromatografálva tisztíthatjuk.

2. példa

Általános előírás aromás karbonsav-hidroxil-amin-észterek vagy más hasonló (I) általános képletű vegyületek előállítására

10 mmol megfelelő 6-heteroaril-2-/4,6-dinetoxi-2-pirimidinil-oxi/-benzoesavat 30 ml tetrahidrofuránban feloldunk, és az oldathoz 1,75 g /10,8 mmol/ N,N'-karbonil-biszimidazolt adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 30 percig keverjük, majd hozzáadunk 9,9mmol megfelelő hidroxivegyületet és további 14 órán át keverjük. A reakciókeveréket ezután 300 ml ln foszforsavval hidrolizáljuk, és az így kapott keveréket metil-terc-butil-éterrel többször extraháljuk. A szerves fázisokat vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk és vákuumban bepároljuk. A maradékot oszlop-kromatográfiával vagy átkristályosítással tisztítjuk.

3. példa

Általános előírás aromás karbonsav-hidroxil-amin-észterek vagy hasonló (I) általános képletű vegyületek előállítására

10 mmol megfelelő 6-heteroaril-szalicilsavat 30 ml dioxánban feloldunk, és az oldathoz 1,75 g (10,8 mmol) N,N'-karbonil-biszimidazolt adunk. A reakcióelegyet 30 percig szobahőmérsékleten keverjük, majd 9,9 mmol megfelelő hidroxivegyületet adunk hozzá és további 14 órán át keverjük. Ezután a reakciókeveréket 300 ml ln foszforsavval hidrolizáljuk és az így kapott keveréket metil-terc-butil-éterrel többször extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk és vákuumban bepároljuk. A maradékot 40 ml dimetil-formamiddal felvesszük és 280 mg (10 mmol) nátrium-hidridet (85%-os, paraffinban) adunk hozzá. Az elegyet 30 percig szobahőmérsékleten keverjük, majd hozzáadunk 1,97 g (9 mmol) 4,6-dimetoxi-2-metil-szulfonil-pirimidint és 14 órán át keverjük. A keveréket 300 ml 0,1n foszforsavhoz adjuk és dietil-éterrel extraháljuk. Az éteres fázist vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, bepároljuk, és a maradékot oszlopkromatográfiával vagy átkristályosítással tisztítjuk.

4. példa

Általános előírás aromás karbonsav-hidroxil-amin-észterek vagy hasonló (I) általános képletű vegyületek előállítására

25 ml szárított dimetil-formamidban oldott 15 mmol 6-heteroaril-szalicilsav-azolil-észterhez 10 °C-on 0,46 g (0,015 mól) nátrium-hidridet (80%-os) adunk, és az elegyet 30 °C-on 3 órán át keverjük. Ezután 3,27 g (0,015 mol) 2-metil-szulfonil-4,6-dimetoxi-pirimidint adunk az elegyhez és 12 órán át szobahőmérsékleten keverjük. A reakciókeveréket 500 ml vízhez adjuk, amihez előzőleg 2,5 ml ortofoszforsavat adtunk. A kivált olajat etil-acetáttal felvesszük, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk és bepároljuk. A ragacsos maradékot oszlopkromatográfiával vagy átkristályosítással tisztítjuk.

5. példa

6-(2-Tienil)-2-(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil-oxi)--1-(N,N-dimetil-amino-oxi-karbonil)-benzol

1,14 g (3,2 mmol) 6-(2-tienil)-2-(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil-oxi)-benzoesavat 20 ml dimetoxi-etánban előkészítünk és 3,2 mmol nátrium-hidridet adunk hozzá, ekkor azonnal gázfejlődés lép fel. A reakcióelegyet 1 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 0 °C-ra lehűtjük és 3,5 mmol oxalil-kloridot adunk hozzá. Az elegyet 0 °C-on 1 órán át keverjük, majd a feleslegben lévő oxalil-klorid eltávolítása céljából az oldószernek körülbelül 30%-át vákuumban lepároljuk. A visszamaradó anyaghoz 10 ml dimetoxi-etánban oldott 4,2 mmol N,N-dimetil-hidroxil-amint (230 mg N,N-dimetil-hidroxil-amin-hidrokloridból és 332 mg piridinből), majd 3,2 mmol

piridint adunk 0 °C-on, és az elegyet 1 óra alatt szobahőmérsékletre melegítjük. A keveréket 120 ml hideg vízbe öntjük és metilén-dikloriddal extraháljuk. A szerves fázist vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk és vákuumban bepároljuk. A visszamaradó olajat kovasavgélen kromatografálva tisztítjuk. Így színtelen szilárd anyagot kapunk, amelynek olvadáspontja 102–112 °C (1.001 számú hatóanyag).

6. példa

6-(2-Tienil)-2-(4,6-dimetoxi-2-triazinil-oxi)-1--(N,N-dimetil-amino-oxi-karbonil)-benzol

4,4 g (20 mmol) 6-(2-tienil)-szalicilsavat 30 ml szulfinil-kloridban feloldunk, és az oldatot visszafolyató hűtő alkalmazásával 90 percig melegítjük. A reakcióoldatot leöntjük, koncentráljuk, és a szulfinil-klorid eltávolítása céljából 100–100 ml toluollal még kétszer bepároljuk. A maradékot 50 ml toluolban feloldjuk, N,N-dimetil-hidroxil-amin-oldatot (6,85 g N,N-dimetil-hidroxil--amin-hidrokloridból, 15 g kálium-karbonátból és 30 ml toluolból) adunk hozzá, és a reakcióelegyet 14 órán át keverjük. A reakcióoldatot 150 ml víz és 4,5 g ortofoszforsav keverékéhez adjuk, a keveréket etil-acetáttal extraháljuk, az egyesített szerves fázisokat vízzel és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk és bepároljuk. Az oldatot olajszivattyú segítségével szárítjuk, így 5 g színtelen olaj marad vissza, amit 50 ml dimetil-formamidban feloldunk, és az oldathoz 0,64 g nátrium-hidridet (85%-os) adunk. A reakcióelegyet 30 percig keverjük, majd 3,67 g (21 mmol) klór-dimetoxi-triazint adunk hozzá és 2 órán át 50 °C-on tartjuk. A reakcióoldatot 400 ml víz és 5 ml ortofoszforsav keverékéhez öntjük, etil-acetáttal extraháljuk, vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, bepároljuk, és a maradékot kovasavgélen kromatografáljuk. Így 2,2 g terméket kapunk, mint színtelen nyúlós olajat.

1H MMR (CDCl3, 270 mHz, d ppm-ben) : 2,58 (3,6H), 3,99 (s,6H), 7,0–7,6 (m, 6H).

(1.002 számú hatóanyag).

Az 1. és 2. táblázatban feltüntetett szerkezetek kiváltképpen előnyös (I) általános képletű vegyületeket szemléltetnek. Ezek a vegyületek a kiindulási anyagok magfelelő megváltoztatásával a fenti szintézispéldákban leírtakhoz hasonlóan előállíthatók.

1. táblázat

(I) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	R^1	A	R^2	R^3	Z	Fizikai állandó o.p. (°C), 1H-NMR ($CDCl_3$, d ppm-ben)
1.001	$-ON(CH_3)_2$	2-tienil	$-OCH_3$	$-OCH_3$	–CH=	102–112
1.002	$-ON(CH_3)_2$	2-tienil	$-OCH_3$	$-OCH_3$	–N=	2, 58 (s, 6H), 3, 99 (s, 6H) 7,0–7, 6 (m, 6H)
1.003	$-ON(CH_3)_2$	4-bróm-2-tienil	$-OCH_3$	$-OCH_3$	–CH=	11 5–12 6

2. táblázat

(II) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	R^1	A	Fizikai állandó, o.p. (°C), 1H-NMR ($CDCl_3$, dppm-ben)
2.001	$-ON(CH_3)$	22-tienil	
2.002	$-ON(CH_3)_2$	4-bróm-tienil	2,57 (s,3H), 2,60 (s,3H), 6,8–7,7 (m, 6H)

Felhasználási példák

(I) általános képletű szalicil(tio)-éter-származékok herbicid hatását növényházi kísérletekkel igazoljuk.

A kísérlethez műanyag virágcserepeket használtunk, a szubsztrátum körülbelül 3% humuszt tartalmazó agyagos homok volt. A kísérleti növények magjait fajták szerint külön vetettük el.

A kikelés előtti kezelésnél a vízben szuszpendált vagy emulgeált hatóanyagokat közvetlenül a magok bevetése után finoman permetező fúvókákból az edényekre permeteztük. A csiraképződés és a növekedés elősegítése céljából az edényeket kissé megöntöztük, majd átlátszó műanyagsapkákkal lefedtük, amíg a növények meggyökereztek. Az edényeknek ez a befedése biztosítja a kísérletinövényekegyenletescsirázását,amennyibenezt ahatóanyagoknembefolyásoljákkárosan.

A kikelés utáni kezeléshez a kísérleti növényeket növekedési alakjuktól függően először 3–15 cm növekedési magasságig neveltük és csak ez után kezeltük a vízben szuszpendált vagy emulgeált hatóanyagokkal. A kísérleti növények magjait erre a célra közvetlenül elvetettük és ugyanabban az edényben neveltük fel vagy a növényeket először mint csíranövényeket külön neveltük és néhány nappal a kezelés előtt átültettük ezeket a kísérleti edényekbe. A kikelés utáni kezelésnél a hatóanyag mennyisége 0,05 kg/ha.

A növényeket a fajtól függően 10–25 °C, illetve 20–35 °C hőmérsékleten tartottuk. A kísérleti időtartama

2–4 hét volt. Ez alatt az idő alatt a növényeket gondoztuk és reakcióikat az egyes kezelésekre kiértékeltük.

A kiértékelést 0–100 skála alapján végeztük. Itt 100 azt jelenti, hogy a növény nem kelt ki, illetve legalább a talaj feletti részei teljesen tönkrementek, és 0 azt jelenti, hogy a növény nem károsodott vagy a növénynormálisan növekedett.

A növényházi kísérletekhez a következő növényfajtákat használtuk:

Latin név	*Magyar név*
Echinochloa crus-galli (ECHCG)	kakaslábfű
Galium aparine (GALAP)	ragadós galaj
Centaurea cyanus (CENCY)	búzavirág

A kikelés utáni kísérletben az 1.001 és 1.002 számú vegyületekkel 0,5 kg/ha mennyiségben a nemkívánatos növények igen jól (l. 3. és 4. táblázatok).

3. táblázat

Gyomfüveket és gyomokat irtó hatás növényházban kikelés után 0,5 kg/ha adaggal végzett kezelés esetén (károsodás %-ban)

Növények	Hatóanyag (0,5 kg/ha)	
	1.001	1.002
ECHCG	100	100
GALAP	95	100
CENCY	90	90

4. táblázat

Gyomfüveket és gyomokat irtó hatás növényházban kikelés előtt 0,5 kg/ha adaggal végzett kezelés esetén (károsodás %-ban)

Növények	Hatóanyag (0,5 kg/ha)	
	1.001	1.002
ECHCG	100	98
GALAP	95	98
CENCY	85	80

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Herbicid készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,1–95 tömeg% (I) általános képletű szalicil-éterszármazékot – a képletben

R^1 jelentése (a) általános képletű csoport, amelyben R^6 és R^7 jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkoxicsoport;

Z jelentése nitrogénatom vagy metincsoport, és

A jelentése adott esetben halogénatommal szubsztituált tienilcsoport –

tartalmaz szokásos formálási segédanyagokkal együtt.

2. Eljárás (I) általános képletű szalicil-éter-származékok – a képletben

R^1 jelentése (a) általános képletű csoport, amelyben R^6 és R^7 jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkoxicsoport;

Z jelentése nitrogénatom vagy metincsoport, és

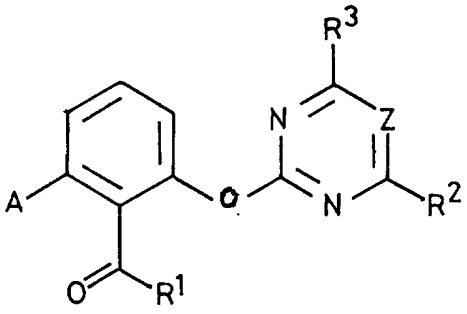
A jelentése adott esetben halogénatommal szubsztituált tienil-csoport –

előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

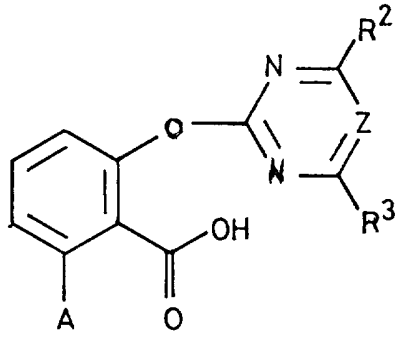
a) egy (II) általános képletű szalicilsav-származékot – a képletben R^1 és A a fenti jelentésűek – egy (III) általános képletű heteroaromás vegyülettel – a képletben R^2, R^3 és Z a fenti jelentésűek és R^{13} nukleofug kilépő csoport – szervetlen vagy szerves bázis jelenlétében reagáltatunk, vagy

b) egy (I) általános képletű szabad szalicilsavat – a képletben R^2, R^3, A és Z a fenti jelentésűek – ismert módon halogeniddé vagy a sav más aktivált formájává átalakítunk, majd ezt adott esetben szervetlen vagy szerves bázis jelenlétében HO–N(R^6) (R^7) általános képletű hidroxil-aminnal – R^6 és R^7 a fenti jelentésűek – reagáltatjuk.

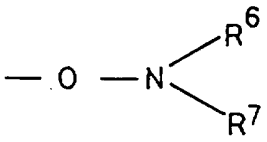
3. Eljárás gyomok irtására, *azzal jellemezve*, hogy a gyomokat és/vagy életterüket 0,001–3 kg/ha hatóanyagnak megfelelő mennyiségű (I) általános képletű vegyületet tartalmazó herbicid készítménnyel kezeljük.



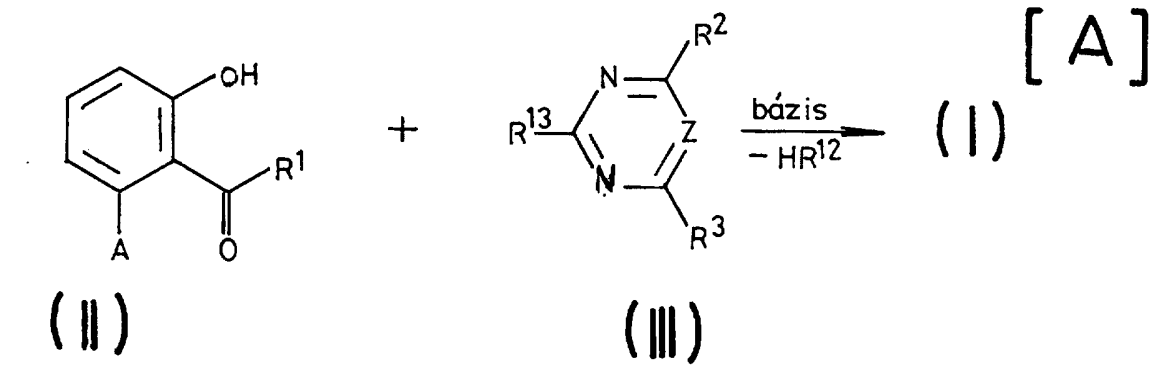
(I)

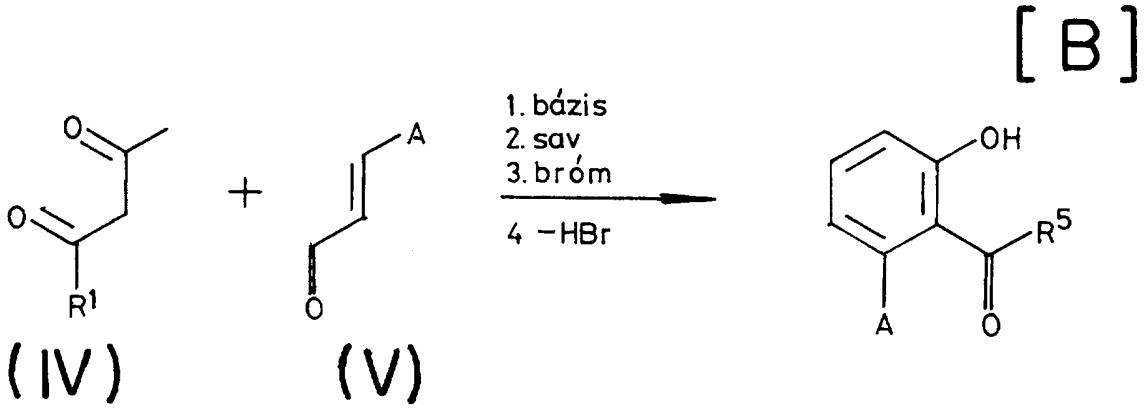


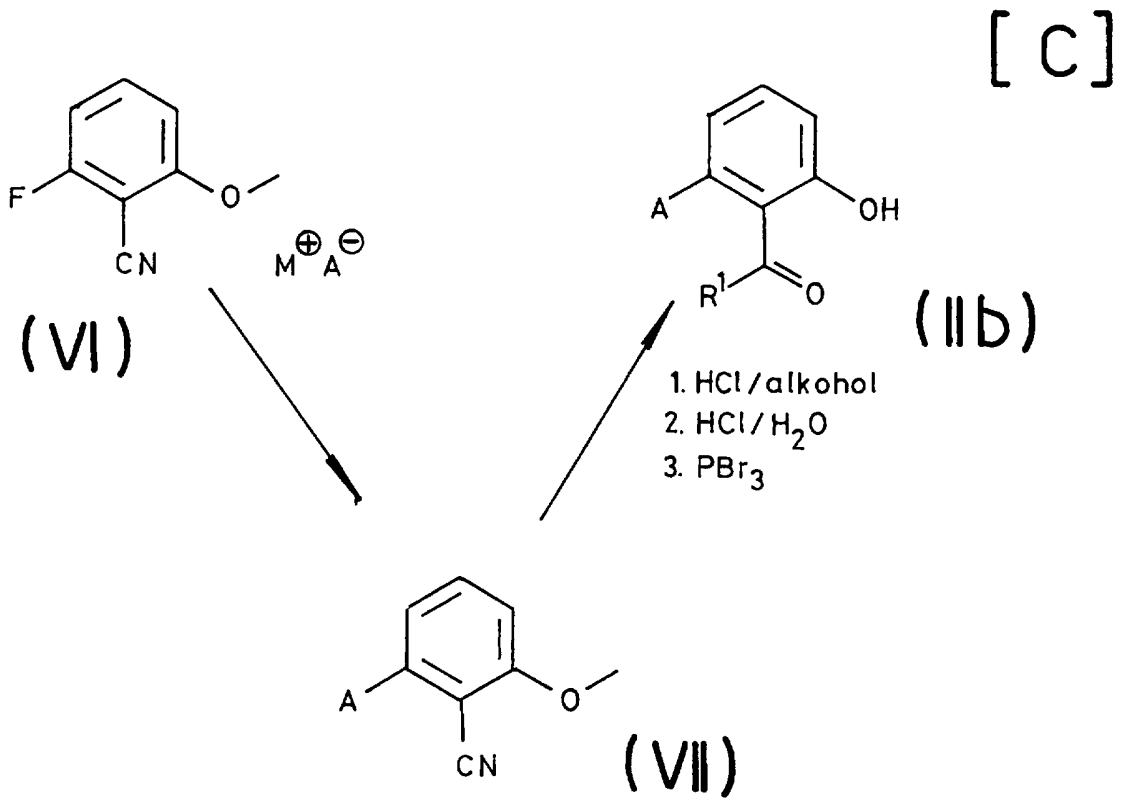
(I')



(a)


[A]
OH
R1
A
O
+
R2
N
R13
Z
N
R3
bázis
– HR12
(I)
(II)
(III)


[B]
O
O
R1
+
A
O
1. bázis
2. sav
3. bróm
4 –HBr
OH
R5
A
O
(IV)
(V)


[C]
F
O
CN
M⊕A⊖
(VI)
A
OH
R1
O
(IIb)
1. HCl/alkohol
2. HCl/H2O
3. PBr3
A
O
CN
(VII)