

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 189 549

A bejelentés napja: (22) 81. 12. 18.

(21) 3865/81

A bejelentés elsőbbsége: (33) DE: (32) 80. 12. 20.

(31)
(P 30 48 266.7)

A közzététel napja: (41) (42) 1984. 03. 28.

Megjelent: (45) 1988. XI. 30.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

C 07 D 249/08;
C 07 D 233/60;
A 01 N 43/653;
A 01 N 43/50

Feltaláló(k): (72)

dr. KRÄMER Wolfgang, dr. ELBE Hans-Ludwig REGEL Erik vegyészek Wuppertal, dr. BÜCHEL Karl Heinz vegyész Burscheid, dr. KRAATZ Udo vegyész, dr. FROHBERGER Paul-Ernst biológus Leverkusen és társuk dr. BRANDEE Wilhelm mezőgazdász Leichlingen, DE

Szabadalmaz: (73)

BAYER AG., Leverkusen, DE

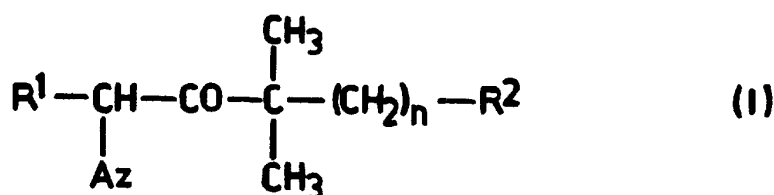
(54) | HATÓANYAGKÉNT 1-AZOLIL-BUTAN-2-ON-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ FUNGICID KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti fungicid készítmények hatóanyagainak (I) általános képletében:

- Az jelentése 1,2,4-triazol-1-il- vagy imidazol-1-il-csoport;
- R¹ jelentése hidrogénatom vagy egyszeresen vagy kétszeresen halogénatommal helyettesített benzilcsoport;

- n jelentése 0 vagy 1;
- R² jelentése 1-4 szénatomos alkoxicsoport vagy az —X—R³ csoport, amelyben
 - X jelentése oxigénatom vagy kénatom;
 - R³ jelentése halogénatommal egyszeresen helyettesített fenilcsoport.



A találmány hatóanyagként új, helyettesített 1-azolil-butan-2-onokat tartalmazó fungicid készítményekre és a hatóanyagok előállítási eljárására vonatkozik.

Ismeretes, hogy bizonyos triazolil-keto-származékok, így például a 3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-on, az ω -(1,2,4-triazol-1-il)-2,4-diklór-acetofenon vagy az 1-(4-klór-fenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-on egyaránt hatásos fungicid (2 431 407. számú NSZK-beli közrebocsátási irat és 2 734 426. számú NSZK-beli közrebocsátási irat). Ezeknek a triazolszármazékoknak a hatása azonban egyes indikációs területeken, különösen akkor, ha kis mennyiségekben és csekély koncentrációkban kerülnek alkalmazásra, nem mindig teljesen kielégítő.

A hatóanyagok köre az (I) általános képlettel adható meg. Ebben a képletben:

– Az jelentése 1,2,4-triazol-1-il és -4-il vagy imidazol-1-il-csoport;

– R^1 jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport és 2–4 szénatomos alkenil- és alkinil-csoport, 3–7 szénatomos cikloalkilcsoport vagy (3–7 szénatomos cikloalkil)-(1–4 szénatomos alkil)-csoport, valamint egyszeresen vagy kétszeresen halogénatommal adott esetben helyettesített 1–4 szénatomos fenoxi-alkil-csoport vagy adott esetben helyettesített fenil-(1–4 szénatomos alkil)-csoport; ahol a fenilcsoport helyettesítői a következők lehetnek 1–2 azonos halogénatom, 1–4 szénatomos alkil- és alkoxics csoport, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport, amelyekben 1–3 azonos halogénatom lehet;

– n jelentése 0 vagy 1;

– R^2 jelentése 1–4 szénatomos alkoxics csoport, fenilcsoport vagy adott esetben helyettesített fenilcsoport; ahol helyettesítő 1–2 azonos vagy különböző halogénatom és/vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport, amelyben 1–3 azonos halogénatom lehet vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-tio-csoport vagy halogén-(1–4 szénatomos alkoxi)-csoport, amelyekben 1–3 azonos halogénatom lehet, valamint a $-\text{CO}-\text{NR}^6\text{R}^7$ csoport, amelyben R^6 és R^7 a közbezárt nitrogénatommal együtt egy telített 5- vagy 6-tagú gyűrű lehet, amely még heteroatomként oxigén- vagy nitrogénatomot tartalmazhat; valamint R^2 lehet $-\text{X}-\text{R}^3$ csoport is, amelyben

– X jelentése oxigén-, kénatom vagy a $-\text{SO}_2$ csoport,

– R^3 jelentése halogén-(1–4 szénatomos alkil-csoport) és 1–3 azonos halogénatomot tartalmazó halogén-benzil-csoport vagy fenilcsoport valamint adott esetben helyettesített fenilcsoport, amelyben a helyettesítő 1–5 azonos halogénatom és/vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport, vagy 1–4 szénatomos alkoxi-karbonil-csoport vagy $-\text{CO}-\text{NR}^6\text{R}^7$ csoport, amelyben R^6 és R^7 azonos vagy különböző lehet és jelenthet hidrogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot vagy fenilcsoportot.

A találmány vonatkozik továbbá az (I) általános képletű vegyületek növényeket nem károsító sav-

addíciós sóinak és fém sókkal képzett komplexeinek előállítására is.

A találmány értelmében az (I) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy

a) (II) általános képletű halogén-keton-származékot – a képletben Hal jelentése halogénatom, elsősorban klór- vagy brómatom, R^2 továbbá n jelentése a fenti, azonban az $-\text{X}-\text{R}^3$ csoportban X jelentése csak oxigén- vagy kénatom lehet – (III) általános képletű azonnal reagáltatunk – a képletben Az jelentése a fenti – hígítószer és savmegkötő szer jelenlétében; és adott esetben

b) az így kapott (Ia) általános képletű vegyületet – a képletben Az, n és R^2 jelentése a fenti – (IV) általános képletű alkilezőszerrel – R^1 jelentése a fenti, Z pedig elektronvonzó kilépő csoportot jelent – bázis és szerves hígítószer jelenlétében, vagy vizes és szerves fázisból álló, kétfázisú rendszerben fázistranszfer-katalizátor jelenlétében reagáltatjuk; és adott esetben

c) az a) és b) eljárással kapott (Ib) általános képletű vegyületeket – a képletben Az, R^1 , n és R^3 jelentése a fenti – önmagukban ismert módszerekkel, szokásos módon oxidáljuk.

Az így kapott (I) általános képletű vegyületekből adott esetben sav segítségével savaddíciós só, vagy fém só segítségével fém só-komplexet készíthetünk. Egyes esetekben előnyösen az (I) általános képletű vegyületeket sóikon keresztül állítják elő tiszta állapotban.

Az (I) általános képletű új, helyettesített 1-azolil-butan-2-on-származékok erősen fungicid hatásúak; jobb eredménnyel alkalmazhatók, mint a technika állása szerint ismert triazolil-keto-származékok – mint például a 3,3-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-on, a ω -(1,2,4-triazol-1-il)-2,4-diklór-acetofenon és az 1-(4-klór-fenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-on, amelyek mind kémiai, mind hatástani szempontból hasonló vegyületek.

Az (I) általános képletű új, helyettesített 1-azolil-butan-2-on-származékok továbbá értékes köztitermékeként szolgálhatnak más növényvédőszerhatóanyagok előállításához. Így például – amint ezt még később bővebben ki fogjuk fejteni – a ketocsoport $-\text{CH}(\text{OH})-$ csoporttá redukálható. Másrészt megfelelő reakciók segítségével előállíthatók a ketocsoport funkciók származékai, így például oximok, oxim-éterek, hidrazonok és ketálok.

A találmány szerinti anyagok a technika értékes gyarapítói.

Ha például kiinduló anyagokként 1-bróm-3-(4-klór-fenoxi)-3-metil-butan-2-ont és 1,2,4-triazolt alkalmazunk, akkor a reakció az „A” reakcióvázlat szerint játszódik le (példa az a) eljárásváltozatra).

Ha kiinduló anyagokként például a 3-(2,4-diklór-fenoxi)-3-metil-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ont és 4-klór-benzil-klór-benzil-kloridat alkalmazzuk, akkor a reakció a „B” reakcióvázlat szerint játszódik le (példa a b) eljárásváltozatra).

Ha kiinduló anyagokként például 4-(4-klór-fenil-tio)-3,3-dimetil-1-(imidazol-1-il)-butan-2-ont és jégcetben oldott hidrogén-peroxidot alkalmazzuk, akkor az oxidáció a „C” reakcióvázlat szerint játszódik le (példa a c) eljárásváltozatra).

A találmány szerinti a) eljárásban kiindulási anyagként szükséges halogén-ke-ton-származékokat általánosan a (II) általános képlettel jellemezzük. Ebben a képletben R^2 és n előnyös jelentéseit a találmány ismertetésénél már megadtuk.

A (II) általános képletű halogén-ke-ton-származékok részben ismertek (2 635 663. számú NSZK közrebocsátási irat), részben saját régebbi találmányi bejelentéseink tárgyai, amelyek még nem kerültek nyilvánosságra (így például a 3 021 551. számú NSZK-beli találmányi bejelentés), részben pedig újak. Ezeket a halogén-ke-ton-származékokat úgy készítjük, hogy az (V) általános képletű ke-tonokat – a képletben R^2 és n jelentése a fenti – közömbös szerves oldószer, így például éter, klórozott vagy nem klórozott szénhidrogének jelenlétében, szobahőmérsékleten, klórral vagy brómmal reagáltatjuk; vagy a szokásos klórozószerekkel, így például szulfuril-kloriddal kezeljük 20–60 °C hőmérsékleten.

Az (V) általános képletű ke-tonok részben ismertek [J. Org. Chem. 42, 1709 (1977); J. Am. Chem. Soc. 98 7882 (1976); J. Org. Chem. 37, 2834 (1972); 3 937 738. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírás, továbbá C. A. 82, 30 898j (1975)], részben saját, régebbi találmányi bejelentéseink tárgyai, amelyek még nem kerültek nyilvánosságra (így például 3 021 516. számú NSZK találmányi bejelentés), részben pedig újak. Ezek a vegyületek az ott megadott eljárások segítségével állíthatók elő például úgy, hogy a (VI) általános képletű ke-to-származékokat – e képletben n jelentése a fenti, Y jelentése pedig klór- vagy brómatom vagy $-O-SO_2-R^6$ csoport, amely csoportban R^6 jelentése 1–4 szénatomos alkilgyök, továbbá adott esetben 1–4 szénatomos alkilal helyettesített fenilgyök – a (VII) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – e képletben R^2 jelentése a fenti, Me jelentése pedig alkálifém, előnyösen nátrium vagy kálium, vagy hidrogénatom – szerves oldószer, például xilol, glikol vagy dimetil-formamid és adott esetben savmegkötőszert, például nátrium-karbonát jelenlétében, 80–150 °C hőmérsékleten.

A (VI) általános képletű ke-to-származékok ismertek (például a 2 632 603. számú NSZK-beli közrebocsátási iratból; lásd továbbá J. Org. Chem., 35, 2391 [1970]), illetve önmagukban ismert módszerekkel előállíthatók.

A (VII) általános képletű vegyületek – a képletben R^2 , Me jelentése a már megadott – a szerves kémia általánosan ismert vegyületei, amelyek adott esetben in-situ alkalmazhatók.

A találmány a) eljárásváltozatához kiinduló anyagokként szükséges azokat a (III) általános képlet definiálja. Ebben a képletben Az előnyös jelentése 1,2,4-triazol-1-il és -4-il, továbbá imidazol-1-il-gyök.

A (III) általános képletű azolok általánosan ismert vegyületek.

A találmány b) eljárásváltozatához kiinduló anyagokként igényelt vegyületeket az (Ia) általános képlet definiálja. Az (Ia) általános képletű vegyületek a találmány szerinti (I) általános képletű vegyületek egyik csoportját alkotják.

A találmány b) eljárásváltozatához kiinduló anyagokként szükséges alkilezőszereket a (IV) általános képlet definiálja. Ebben a képletben R^1 előnyösen azokat a gyököket (csoportokat) jelenti, amelyeket az (I) általános képletű, találmány szerinti anyagok leírásával kapcsolatban ezekre a szubsztituensekre vonatkozóan előnyöseknek neveztünk meg. A Z előnyösen elektronvonzó kilépő csoportot jelent, így például halogént, p-metil-fenil-szulfonil-oxi-, $-O-SO_2OR$ vagy NR^3 csoportot.

A (IV) általános képletű alkilező szerek általánosan ismert vegyületek.

A találmány c) eljárásváltozatához kiinduló anyagokként szükséges vegyületeket az (Ib) általános képlet definiálja. Az (Ib) képletű vegyületek találmány szerinti anyagok.

A találmányi eljárás értelmében az oxidációt (lásd a c) eljárásváltozatot) szokásosan alkalmazott szerves oldószerrel vagy szerves oxidáló szerekkel hajtjuk végre. Ezek közül jó eredménnyel lehet felhasználni a szerves persavakat, így például a peracetsavat, p-nitro-perbenzoesavat, m-klór-perbenzoesavat, továbbá szerves persavakat, így például a perjód-savat, valamint a hidrogén-peroxidot jégecetes vagy metanolos oldatban, továbbá kálium-permanganátot és krómsavat.

A találmány a) eljárásváltozatának kivitelezéséhez hígítószerekként számításba jönnek a szerves oldószerek. Ezek közül előnyösek a ke-tonok, így például a dietil-ke-ton, és különösen az acetone és metil-etil-ke-ton; továbbá nitrilek, amilyen a propionitril, különösen az acetonitril; alkoholok, így például etanol vagy izopropanol; éterek, így például tetrahydro-furán vagy dioxán; aromás szénhidrogének, így például toluol, benzol, klór-benzol; formamidok, különösen a dimetil-formamid; továbbá halogénezett szénhidrogének.

A találmány a) eljárásváltozatát savmegkötőszert jelenlétében hajtjuk végre. Erre a célra bármely szokásos szerves oldószer vagy szerves savmegkötőszert alkalmazhatunk, így például alkálilkarbonátokat, amilyen a nátrium-karbonát, kálium-karbonát és nátrium-hidrogén-karbonát; vagy alkalmazhatunk kis molekulású, tercier-alkil-aminokat, cikloalkil-aminokat vagy aralkil-aminokat, így például trietil-amint, N,N-dimetil-ciklohexil-amint, dicitlohexil-amint, N,N-dimetil-benzil-amint, továbbá piridint és diaza-biciklo-oktánt. Előnyös az azol megfelelő feleslegének alkalmazása.

A találmány a) eljárásváltozatának végrehajtása során a reakcióhőmérséklet tág határok között változtatható. Általában 20–150 °C, előnyösen 60–120 °C hőmérsékleten dolgozunk. Ha oldószer van jelen, célszerű a reakciót az oldószer forráspontján lejártszatni.

Az a) eljárásváltozat kivitelezése során a (II) általános képletű vegyületek 1 móljára számítva előnyösen 2–4 mól azolt és 1–4 mól savmegkötőszert használunk. Az (I) általános képletű vegyületek elkülönítése céljából az oldószert ledesztilláljuk, és a maradékot a szokásos módszerek szerint dolgozzuk fel.

A b) eljárásváltozat végrehajtása céljából hígítószerekként számításba vehetők közömbös szerves oldószerek. Ezek közül előnyösek az aromás szénhidrogének, például benzol, toluol vagy xilol; halogénezett szénhidrogének, például diklórmetán,

szén-tetraklorid, kloroform vagy klór-benzol; észterek, például etil-acetát; formamidok, például dimetil-formamid; továbbá dimetil-szulfoxid.

A b) eljárásváltozatot bázis jelenlétében hajtjuk végre. Erre a célra bármely szokásos szerves, és különösen szervesetlen bázis felhasználható, előnyösen alkáli-hidroxidok vagy alkálilikarbonátok, például nátrium- vagy kálium-hidroxid.

A b) eljárásváltozat kivitelezése során a reakcióhőmérséklet tág határok között változhat. Általában 0 és 100 °C, előnyösen 20 és 100 °C hőmérsékleti határok között dolgozunk.

A b) eljárásváltozat végrehajtása során az (Ia) képletű vegyület 1 móljára számítva 1–1,2 mól alkilezőszert használunk. Az (I) általános képletű végtermékek elkülönítése önmagában ismert módon történik.

A b) eljárásváltozat kétfázisú elegyben is végrehajtható, így például vizes nátronlúg- vagy káliumlúg-oldatból és toluolból vagy diklór-metánból álló elegyben, adott esetben 0,1–1 mól fázistranszferkatalizátor, így például ammónium- vagy foszfóniumvegyületek hozzáadásával. Ilyen kvaterner vegyületek például a benzil-dodecyl-dimetil-ammónium-klorid és a trietil-benzil-ammónium-klorid.

A c) eljárásváltozat végrehajtása során a reakcióhőmérséklet tág határok között változhat. Általában – 50 és 100 °C – előnyösen – 30 és 80 °C – hőmérsékleti határok között dolgozunk.

A c) eljárásváltozat végrehajtása során az (Ib) képletű vegyületek 1 móljára számítva 1–5 mól oxidálószer alkalmazunk. Ha 1 mól oxidálószer használunk – így például n-klór-perbenzoesavat diklór-metánban vagy hidrogén-peroxidot ecetsavhidridben – 30 és +30 °C közötti hőmérsékleten – akkor olyan nagyon hatásos vegyületek képződnek, melyeknek (I) általános képletében X jelentése SO-csoport. Ha az oxidálószer feleslegben alkalmazunk, és magasabb hőmérsékleten (10–80 °C) játszhatjuk le a reakciót, akkor nagyon aktív vegyületek képződnek, amelyeknek (I) általános képletében X jelentése SO₂-csoport. Az oxidációs termékek elkülönítése a szokásos módon történik.

A találmány szerinti eljárással készített (I) általános képletű vegyületeket savaddíciós sókká, illetve fémsó-komplexekké alakíthatjuk át.

Élettani szempontból elviselhető (tolerábilis) savaddíciós sók készítése céljából előnyösek a következő savak: halogén-hidrogén-savak, így például a klór-hidrogénsav és bróm-hidrogénsav, különösen a klór-hidrogénsav, továbbá foszforsav, salétromsav, kénsav, egy és kétbázisú karbonsavak és hidroxikarbonsavak, így például az ecetsav, maleinsav, borostyánkősav, fumársav, borkősav, citromsav, szalicilsav, szorbinsav, tejsav, továbbá szulfonsavak, így például p-toluol-szulfonsav és 1,5-naftalin-diszulfonsav. Az (I) általános képletű vegyületek savaddíciós sóit a szokásos sóképző módszerek szerint egyszerű módon állíthatjuk elő, például úgy, hogy (I) általános képletű vegyületet közömbös oldószerben feloldunk, és ehhez az oldathoz savat, például klór-hidrogénsavat adunk, majd a kapott sót ismert módon, például szűrővel elkülönítjük és adott esetben közömbös szerves oldószernel átválasztjuk.

Az (I) általános képletű vegyületek fémsó-komplexei előállításának céljára előnyösen alkalmazhatók a II–IV. főcsoport, az I. és II., továbbá IV–VIII. alcsoport fémjeinek sói. Példaként említhetjük a réz, cink, mangán, magnézium, ón, vas és nikkel sóit.

A sók anionjaiként elsősorban azok jönnek számításba, amelyek a következő savakból származnak: halogén-hidrogén-savak, így például klór-hidrogénsav és bróm-hidrogénsav, továbbá foszforsav, salétromsav és kénsav.

Az (I) általános képletű vegyületek fémsó-komplexeit a szokásos módszerekkel egyszerűen állíthatjuk elő: például úgy, hogy fémsót alkoholban – például etanolban – oldunk, és így adjuk az (I) képletű vegyülethez. A fémsó-komplexeiket önmagában ismert módon – így például szűrővel – különíthetjük el, és adott esetben átkristályosítással tisztítjuk.

A növényvédelemben a fungicid hatóanyagokat plasmodiophoromyceták, comyceták, chytridiomyceták, zygomyceták, ascomyceták, basidiomyceták, és deuteromyceták leküzdésére alkalmazzuk.

Mivel a hatóanyagokat a növények jól tűrik, ez lehetővé teszi, hogy ezeket a hatóanyagokat a növényi betegségek leküzdéséhez elegendő koncentrációban alkalmazzuk a növények föld feletti részeinek, a kiültetett növénynek, továbbá a vetőmagnak és a talajnak a kezelésére. A találmány szerinti hatóanyagok növényvédő szerekként különösen jó eredménnyel vethetők be olyan gombák leküzdésére, amelyek valódi lisztharmat-megbetegedéseket idéznek elő, így az Erysiphe-félék leküzdésére, például az árpa-, illetve gabonalisztharmat ellen (Erysiphe graminis), vagy Podosphaera-félék leküzdésére, így például az almalisztharmat okozója (Podosphaera leucotricha) ellen. Kiemeljük, hogy a találmány szerinti anyagok részben szisztémás hatással rendelkeznek. Ennek következtében lehetséges a növényeket a gombák támadása ellen úgy megvédeni, hogy a hatóanyagot a talajon és a gyökérzetben át juttatjuk el a növény föld feletti részeibe.

Elegendő mennyiségben alkalmazva a találmány szerinti anyagok növekedésszabályozó sajátosságokat is mutatnak.

A hatóanyagok megfelelő készítményekké (formákká) alakíthatók. Ilyen készítmények az oldatok, az emulziók, a szuszpenziók, a porok, a habok, a paszták, a granulátumok (szemcsézett termékek), az aeroszolok, a hatóanyaggal impregnált természetes és szintetikus anyagok, a polimer anyagokba és vetőmag-védőbevonatba kapszulázott hatóanyagok, továbbá a hatóanyagokkal olyan kiszereleési formák is elkészíthetők, mint égőtöltetek, például füstpatronok, füstadagolók, füstspirálisok, valamint ULV hideg- és melegköd kiszereleési formák (készítmények).

Ezek a készítmények ismert módon hozhatók létre, például úgy, hogy a hatóanyagokat szaporító anyagokkal (expanderekkel), azaz cseppfolyós oldószerekkel, nyomás alatt álló cseppfolyósított gázokkal és/vagy szilárd vivőanyagokkal keverjük, adott esetben felületaktív szerek, tehát emulgeálószeres és/vagy diszpergáló szerek és/vagy habkép-

zószerke alkalmazása mellett. Ha szaporítószerként vizet használunk, akkor segédoldószerként szerves oldószereket is alkalmazhatunk. Cseppfolyós oldószerekre lényegében a következő példákat említhetjük: aromás oldószerek, amilyen a xilol és a toluol, vagy alkil-naftalinok; klórozott aromás szénhidrogének vagy klórozott alifás szénhidrogének, amilyenek a klór-benzol, klór-etilén vagy diklór-metán; alifás szénhidrogének, amilyen a ciklohexán vagy a paraffinok, így például kőolajfrakciók; alkoholok, például butanol vagy glikol, továbbá ezek éterei és észterei; ketonok, például acetón, metil-etil-keton, metil-izobutil-keton vagy ciklohexanon; erősen poláris oldószerek, például dimetil-formamid és dimetil-szulfoxid, továbbá a víz. Ha a szaporítószerke vagy vívőanyagok cseppfolyósított gázok, akkor ezen olyan folyadékokat értünk, amelyek szobahőmérsékleten és atmoszféranyomáson gázformájúak, ilyenek például az aeroszol-vívőgázok, amilyenek a halogén-szénhidrogének, továbbá a bután, propán, nitrogén és széndioxid. Szilárd vívőanyagokként említhetjük a következőket: természetes közetek őrléséből eredő lisztszerű termékek, például a kaolinok, agyagok, talkum, kréta, kvarc, attapulgit, montmorillonit és diatomaföld; szintetikus kölisztek, például az igen finom diszperzitású kovasav, alumínium-oxid és szilikátok. Granulátumok céljára szolgáló szilárd vívőanyagokként említhetjük például az őrlött és frakciókra bontott természetes közeteket, például a kalcitot, márványt, horzszakövet, dolomitot, továbbá szervesetlen vagy szerves őrléményekből álló szintetikus granulátumokat, valamint szerves anyagból, így például a fűrészporból, kókuszdióhéjból, dohányszárból és kukoricacsutkákból készült lisztőrléményeket. Emulgeáló- és/vagy habképző szerekre példaként említhetők a következők: nemionogén és anionos emulgeátorok, például poli(oxi-etilén)-zsírsav-észterek, poli(oxi-etilén)-zsíralkohol-éterek, így az alkil-aril-poliglikol-éterek, alkil-szulfonátok, alkil-szulfátok, aril-szulfonátok, továbbá fehérje-hidrolizátumok. Diszpergálószerkekre példaként említhetők a lignin-szulfitlúgok és a metil-cellulóz.

A készítményekben alkalmazhatók továbbá ragasztószerke, így például karboxi-metil-cellulóz, valamint természetes és szintetikus, porszerű, szemcsés vagy latexformájú polimerek, amilyenek a gumiarábikum, poli(vinil-alkohol), poli(vinil-acetát).

A készítmények tartalmazhatnak továbbá festékeket, például szervesetlen pigmenteket, amilyenek az alizarin-, azo- és fém-ftalocianin-festékek. Jelen lehetnek továbbá nyomelemek, például a vas, mangán, bór, réz, kobalt, molibdén és cink, sóik formájában.

A készítmények 0,1–95 tömegszázalék hatóanyagot, előnyösen 0,5–90 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak. Az alkalmazás a szokott módon történik, például öntözéssel, bemeztetéssel, befecskendezéssel, porlasztással, ködképzéssel, elgőzöltetéssel, permetezéssel, iszapolással, kenéssel, kiszórással, száraz csávázással, nedves csávázással, iszapoló csávázással vagy inkusztálással.

A növényi részek kezelése során az alkalmazásra kerülő formákban a hatóanyag koncentrációja tág

határok között váltakozhat: általában 1 és 0,0001 tömegszázalék, előnyösen 0,5 és 0,001 tömegszázalék között van.

A vetőmag kezelése során a hatóanyagot általában a vetőmag 1 kilogrammjára számítva 0,001–50 g mennyiségben, előnyösen 0,01–10 g mennyiségben alkalmazzuk.

A talaj kezelése során 0,000 01–0,1 tömegszázalék, előnyösen 0,0001–0,02 tömegszázalék hatóanyag-koncentráció szükséges az adott helyen.

A találmány szerinti eljárást az alábbi példákban részletesen ismertetjük.

Példák a hatóanyagok előállítására

1. példa

3-(4-Klór-fenoxi)-3-metil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-on (1 képletű vegyület) előállítása

a) eljárásváltozat

14 g (0,2 mól) triazol, 14 g (0,1 mól) kálium-karbonát és 200 ml acetón forró elegyéhez 20 g (0, mól) 1-bróm-3-(4-klór-fenoxi)-3-metil-butan-2-on csepegtetünk, majd 5 órán át reflux mellett forraljuk. A szervesetlen anyagokat kiszűrjük, az oldószert vízsugárszivattyú alkalmazása mellett ledesztilláljuk, a szerves maradékot 200 ml víz segítségével felvesszük, a szerves fázist elválasztjuk, kétszer 100 ml vízzel mossuk, nátrium-szulfáton megszáritjuk, majd az oldószert vízsugárszivattyú alkalmazása mellett ledesztilláljuk. A desztillációs maradékot ciklohexán-izopropanol 20 : 1 térfogatarányú elegyből átkristályosítva 17 g (70%) cimbéli vegyületet [az (1) képletű vegyületet] kapunk, op.: 101–103 °C.

A kiinduló anyagként alkalmazott 1-bróm-3-(4-klór-fenoxi)-3-metil-butan-2-on (2 képletű vegyület) a következők szerint állítjuk elő:

110,2 g (0,5 mól) 3-(4-klór-fenoxi)-3-metil-butan-2-on és 500 ml diklór-metán oldatához szobahőmérsékleten 83 g (0,52 g) brómot csepegtetünk olyan iramban, hogy a becsepegtetett bróm folyamatosan elszintelenedjék. Az adagolás befejezése után 30 percen át keverjük, a szerves fázist kétszer 300 ml vízzel és 300 ml telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk, a szerves fázist nátrium-szulfáton szárítjuk, és desztilláljuk. Így 105,9 g (70%) cimbéli vegyülethez [a(2) képletű vegyülethez] jutunk, melynek forráspontja: 115–118 °C/0,133 mbar.

Az előbbi lépésben kiinduló anyagként alkalmazott 3-(4-klór-fenoxi)-3-metil-butan-2-on (3 képletű vegyület) a következőképpen állítjuk elő:

130 g (0,8 mól) 3-bróm-3-metil-butan-2-on, 120 g (0,9 mól) p-klór-fenol, 139 g (1,0 mól) kálium-karbonát és 500 ml acetón elegyét 6 órán át keverés közben reflux mellett forraljuk. A szervesetlen csapadékot szívatással leszűrjük, az oldószert vízsugárszivattyú alkalmazása mellett 20–30 °C hőmérsékleten ledesztilláljuk, a maradékot 300 ml diklór-metán és 300 ml víz segítségével felvesszük, a vizes fázist elválasztjuk, a szerves fázist kétszer 100 ml 5 tömeg%-os nátronlúggal, majd kétszer 100 ml vízzel mossuk, nátrium-szulfáton megszáritjuk, és desztilláljuk. Így 110,2 g (65%) cimbéli vegyülethez

[a(3) képletű vegyülethez] jutunk, amelynek forráspontja 80–95 °C/0,133 mbar, n_D^{20} 1,5150.

Az előbbi lépésben kiinduló anyagként alkalmazott 3-bróm-3-metil-butan-2-ont [a (4) képletű vegyületet] a következőként állítjuk elő:

86 g (1 mól) metil-izopropil-keton és 500 ml diklór-metán elegyéhez szobahőmérsékleten 159,8 g (1 mól) brómot csepegtetünk olyan iramban, hogy a becsepegtetett bróm folyamatosan elszintelenedjék. Az adagolás befejezése után 30 percen át keverjük, majd a szerves oldatot előtte kétszer 500 ml vízzel, majd kétszer 500 ml telített nátrium-hidrogén-oldattal mossuk, nátrium-szulfáton szárítjuk, és desztilláljuk. Így 130 g (80%) címbeli vegyülethez [a (4) képletű vegyülethez] jutunk, forráspont: 39 °C/15,96 mbar, n_D^{20} 1,4543.

2. példa

5-(4-Klór-fenil)-2-(2,4-diklór-fenoxi)-2-metil-4-(1,2,4-triazol-1-il)-pentán-3-on (5 képletű vegyület) előállítása

b) eljárásváltozat

31,4 g (0,1 mól) 3-(2,4-diklór-fenoxi)-3-metil-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-on (ennek előállítása az 1. példa szerint történik) és 100 ml dimetil-szulfid elegyéhez hűtés közben, 20 °C hőmérsékleten előbb 5,6 g kálium-hidroxid és 12 ml víz elegyét, majd utána 16,1 g (0,1 mól) 4-klór-benzil-klorid és 5 ml dimetil-szulfid elegyét csepegtetjük. Ezt követően 15 órán át 20 °C hőmérsékleten reagálni hagyjuk, utána az oldatot 200 ml vízbe öntjük, az elegyet 200 ml diklór-metánnal extraháljuk, a szerves fázist háromszor extraháljuk 200 ml vízzel, nátrium-szulfáton szárítjuk, és utána az oldószert vízsugárvattyú alkalmazása mellett ledesztilláljuk. A maradékot 200 ml éterben felvesszük, reflux mellett felforraljuk, és a kivált kristályokat leszívjuk. Így 21,3 g (48%) címbeli vegyülethez [az (5) képletű vegyülethez] jutunk, op.: 104–108 °C.

3. példa

1-(4-Klór-fenoxi)-2,2-dimetil-4-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-3-on (6 képletű vegyület) előállítása

a) eljárásváltozat

200 g (2,9 mól) triazol, 140 g (1 mól) kálium-karbonát és 1000 ml aceton elegyéhez forrásponton 304 g (1 mól) 4-bróm-1-(4-klór-fenoxi)-2,2-dimetil-butan-3-ont csepegtetünk, majd a keveréket 15 órán át reflux mellett forraljuk. A szerves fázist szívatással szűrjük, az oldószert vízsugárvattyú alkalmazása mellett ledesztilláljuk, a maradékot 2 liter diklór-metánban felvesszük, a szerves fázist négyszer mossuk 500 ml vízzel, nátrium-szulfáton megszáritjuk, és a kapott oldatot vákuumban betöményítjük. A maradékot 500 ml éterrel felvesszük, ekkor kristályok válnak ki. Így 201,8 g (69%) címbeli vegyülethez [a (6) képletű vegyülethez] jutunk, op.: 90–92 °C.

Az előbbi lépésben kiinduló anyagként alkalmazott 1-bróm-4-(4-klór-fenoxi)-2,2-dimetil-butan-3-

ont (7 képletű vegyület) a következők szerint állítjuk elő:

36 g (0,159 mól) 1-(4-klór-fenoxi)-2,2-dimetil-butan-3-on és 300 ml kloroform oldatához 20 °C hőmérsékleten 25,5 g (0,159 mól) brómot csepegtetünk olyan iramban, hogy a becsepegtetett bróm folyamatosan elszintelenedjék. Az adagolás befejezése után 30 percen át szobahőmérsékleten keverjük, majd az oldószert vákuumban ledesztilláljuk. A maradék 48,5 g (100%) nyers, olajszerű címbeli vegyület [a (7) képletű vegyület].

Az előbbi lépésben kiinduló anyagként alkalmazott 1-(4-klór-fenoxi)-2,2-dimetil-butan-3-ont (8 képletű vegyület) a következők szerint állítjuk elő: 29,7 g (0,55 mól) nátrium-metilát és 500 ml metanol oldatához keverés közben 70,4 g (0,55 mól) 4-klór-fenolt adagolunk, és utána 10 percen át keverjük, majd az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláljuk, és a maradékot 100 ml glikolban felvesszük. Az így kapott oldatot hozzáadjuk 135 g (0,5 mól) 2,2-dimetil-1-toziloxi-butan-3-on és 200 ml glikol elegyéhez. Ezt az elegyet 48 órán át 100–120 °C hőmérsékleten keverjük, majd lehűtés után a reakcióelegyet 2 liter vízbe öntjük. Az elegyet kétszer 250 ml dietil-éterrel extraháljuk, a szerves fázisokat egyesítjük, és háromszor 100 ml vízzel mossuk, majd 100 ml 10 %-os nátronlúggal és utána 100 ml vízzel mossuk, nátrium-szulfáton megszáritjuk, és desztilláljuk. Így 62,9 g (55,7%) címbeli vegyülethez [a (8) képletű vegyülethez] jutunk, forráspont: 135–140 °C/0,53 mbar.

Az előbbi lépésben kiinduló anyagként alkalmazott 2,2-dimetil-1-tozil-oxi-butan-3-ont (9 képletű vegyület) a következők szerint állítjuk elő:

47,6 g (0,25 mól) 4-toluol-szulfoklorid és 100 ml kloroform oldatához 35 g (0,3 mól) 2,2-dimetil-1-hidroxi-butan-3-ont adunk, és az oldathoz 0–5 °C hőmérsékleten 40 ml (0,5 mól) piridint csepegtetünk. Az elegyet 15 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd a reakcióelegyet 200 g jég és 70 ml tömény sósav elegybe öntjük, a szerves fázist leválasztjuk, háromszor 200 ml vízzel mossuk, nátrium-szulfáton megszáritjuk, és betöményítjük. A maradékot 100 ml petroléterrel felvéve kristályok válnak ki. Így 46 g (71%) címbeli vegyületet [a (9) képletű vegyületet] kapunk szintelen kristályok formájában, op.: 49–52 °C.

Az előbbi lépésben kiinduló anyagként alkalmazott 2,2-dimetil-1-hidroxi-butan-3-ont (10 képletű vegyület) a következők szerint állítjuk elő:

172 g (2 mól) metil-izopropil-keton, 1 liter metanol és 66 g (2,2 mól) paraformaldehid elegyéhez 1 g kálium-hidroxid és 10 ml metanol oldatát csepegtetjük, majd 15 percen át reflux mellett forraljuk, és utána a metanolt kolonnán át 82 °C belső hőmérsékletig ledesztilláljuk. A maradékot vízsugárvattyú alkalmazása mellett desztillálva 152,7 g (68%) címbeli vegyülethez [a (10) képletű vegyülethez] jutunk, forráspont 80–82 °C/15,96 mbar.

4. példa

1-(4-Klór-fenoxi)-5-ciklohexil-2,2-dimetil-4-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-on (11 képletű vegyület) előállítása

b) eljárásváltozat

29,3 g (0,1 mól) 1-(4-klór-fenoxi)-2,2-dimetil-4-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-3-on (6 képletű vegyület, előállítása a 3. példa szerint történik) és 100 ml dimetil-szulfid oldatához 20 °C hőmérsékleten előbb 5,6 g kálium-hidroxid és 12 ml víz oldatát, majd utána 17,7 g (0,1 mól) ciklohexil-metil-bromid és 5 ml dimetil-szulfid elegyét csepegtetjük. A reakcióelegyet 15 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 200 ml vízbe öntjük, és 200 ml diklór-metánnal extraháljuk. A szerves fázist háromszor 100 ml vízzel mossuk, nátrium-szulfáton megszáritjuk, és a kapott oldatot betöményítjük. A maradékot 100 ml éterben felvéve kristályok válnak ki. Így 18,6 g (47%) címbeli vegyülethez [a (11) képletű vegyülethez] jutunk, op.: 58–60 °C.

5. példa

3-Metil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-3-trifluor-metil-tio-butan-2-on (12 képletű vegyület) előállítása

a) eljárásváltozat

8,3 g (0,12 mól) 1,2,4-triazol, 28 g (0,2 mól) kálium-karbonát és 150 ml acetone elegyéhez szobahőmérsékleten 26,5 g (0,1 mól) 1-bróm-3-metil-3-trifluor-metil-tio-butan-2-ont csepegtetünk, utána 1 órán át reflux mellett keverés közben forraljuk, majd a szervesen sokat leszívattal kiszűrjük, és a szűrletet betöményítjük. A maradékot diklór-metánnal felvesszük, vízzel mossuk, nátrium-szulfáton megszáritjuk, és desztilláljuk. Így 15,5 g (62%) címbeli vegyületet [a (12) képletű vegyületet] kapunk, forráspont: 91 °C/0,67 mbar, op.: körülbelül 45 °C.

6. példa

4-(4-klór-fenil-tio)-3,3-dimetil-1-(imidazol-1-il)-butan-2-on (13 képletű vegyület) előállítása

a) eljárásváltozat

199 g (0,618 mól) 1-bróm-4-(4-klór-fenil-tio)-3,3-dimetil-butan-2-on, 120 g (1,76 mól) imidazol, 243,5 g (1,76 mól) kálium-karbonát és 3 liter acetone

elegyét 5 órán át keverés közben reflux mellett forraljuk, majd lehűtjük, a szervesen sokat leszívattal kiszűrjük, és a szűrletet betöményítjük. A maradékot diklór-metánnal felvesszük, vízzel háromszor átmoszuk, nátrium-szulfáton megszáritjuk, és betöményítjük. A maradékot diizopropil-éterből átkristályosítva 156 g (82%) címbeli vegyületet [a (13) képletű vegyületet] kapunk, op.: 50 °C.

A kiinduló anyagként alkalmazott 1-bróm-4-(4-klór-fenil-tio)-3,3-dimetil-butan-2-ont (14. képletű vegyület) a következők szerint állítjuk elő:

97 g (0,4 mól) 1-(4-klór-fenil-tio)-2,2-dimetil-butan-3-on-hoz szobahőmérsékleten lassanként 64 g (0,4 mól) brómot adagolunk. A reakcióelegyet az 1. példában megadott módon dolgozzuk fel. Így 127 g (99%) címbeli vegyülethez [a (14) képletű vegyülethez] jutunk, mely sűrűn folyó, olajszerű anyag.

Az előbbi lépésben kiinduló anyagként alkalmazott 1-(4-klór-fenil-tio)-2,2-dimetil-butan-3-ont (15. képletű vegyület) a következők szerint állítjuk elő:

134,5 g (1 mól) 4-klór-pinakolin, 216 g (1,5 mól) 4-klór-tio-fenol, 210 g (1,52 mól) kálium-karbonát és 500 ml dimetil-formamid elegyét 15 órán át 150 °C hőmérsékleten, 2–4 bar nyomáson keverjük. Utána szobahőmérsékletre hűtjük, elkeverjük 10 liter vízzel, és éterrel extraháljuk. Az éteres fázist nátrium-szulfáton megszáritjuk, betöményítjük, és a maradékot vákuumban desztilláljuk. Így 151 g (62%) címbeli vegyülethez [a (15) képletű vegyülethez] jutunk, forráspont: 146 °C/0,67 mbar.

Az előbbi lépésben kiinduló anyagként alkalmazott 4-klór-pinakolint (16 képletű vegyület) a következőképpen állítjuk elő:

11,6 g (0,1 mól) 2,2-dimetil-1-hidroxi-butan-3-ont (előállítását lásd a 3. példában, 10 képletű vegyület) 50–60 °C hőmérsékleten (ehhez jég-hűtés szükséges) 20,5 g (0,1 mól) N,N-dietyl-1,2,2-triklórvinil-aminhoz csepegtetünk. A reakcióelegyet 2 órán át 60 °C hőmérsékleten keverjük, majd vizsgázsiavattyú alkalmazása mellett desztilláljuk. Így 8,1 g (60%) címbeli vegyülethez [a (16) képletű vegyülethez] jutunk, forráspontja 60–62 °C/15,96 mbar.

A fentiekben megadott eljárásváltozatok szerint megfelelő módon eljárva a következő, találmány szerinti (I) általános képletű vegyületeket állítottuk elő:

A példa sor- száma	R ¹	Az	n	R ²	op. (°C) törésmutató (n _D ²⁰) forráspont (°C/mbar)
7.	H	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	58
8.	H	1,2,4-triazol-1-il	0	4-fenil-fenoxi	107
9.	H	1,2,4-triazol-1-il	0	2-metil-4-klór-fenoxi	60–65
10.	H	1,2,4-triazol-4-il	0	4-klór-fenoxi	140
11.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	102
12.	4-metil-benzil	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	88–91
13.	4-metil-benzil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-klór-fenoxi	92–94
14.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	1.5490
15.	benzil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-klór-fenoxi	102–103

A példa sor- száma	R ¹	Az	n	R ²	op. (°C) törésmutató (n _D ²⁰) forráspont (°C/mbar)
16.	benzil	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	85–86
17.	2,6-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-klór-fenoxi	88–90
18.	2,6-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	1,5381
19.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-klór-fenoxi	Fizikai állandók
20.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	190–195/T/0,27
21.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-klór-fenoxi	182–185/0,27
22.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	metoxi	1,5380
23.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	fenil-tio	δ = 5,28 (s) (CDCl ₃ -ban)
24.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	[viszkózus olaj]
25.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2,3,4,5,6-pentaklór-fenil-tio	1,5720
26.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2,4-diklór-benziloxi	1,5703
27.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-bróm-fenoxi	118–120
28.	4-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	1,5428
29.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	metoxi	δ = 5,35 (s) (CDCl ₃ -ban)
30.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	[viszkózus olaj]
31.	4-metil-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	138–148 (HCl-só)
32.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	1	metoxi	75–76
33.	benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,3,4,5,6-pentaklór-fenil-tio	120
34.	H	1,2,4-triazol-1-il	0	trifluor-metil-tio	94
35.	H	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	1,4788
36.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2,3,4,5,6-pentaklór-fenil-tio	122–124
37.	H	imidazol-1-il	1	2,3,4,5,6-pentaklór-fenil-tio	130 (boml.) (CuCl ₂ -só- komplex)
38.	H	imidazol-1-il	0	4-klór-fenoxi	210 (CuCl ₂ -komplex)
39.	H	imidazol-1-il	0	4-fenil-fenoxi	168 (boml.) (CuCl ₂ - komplex)
40.	H	imidazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	152 (boml.)
41.	H	imidazol-1-il	0	2-metil-4-klór-fenoxi	(viszkózus olaj)
42.	ciklohexil-metil	imidazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	84–86
43.	H	imidazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	viszkózus olaj
44.	H	imidazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	viszkózus olaj
45.	H	imidazol-1-il	1	2,3,4,5,6-pentaklór-fenil-tio	92–96
46.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	etoxi	190 (boml.) (HCl-só)
47.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2,4-diklór-fenoxi	δ = 5,00 (s) (CDCl ₃ -ban)
48.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2,6-diklór-fenoxi	[viszkózus olaj]
49.	2-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	86–88
50.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-bróm-fenoxi	68–72 (HCl-só)
51.	4-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	1,5392
52.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	1,5428
53.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	101–104
54.	4-fluor-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	138–141 (HCl-só)
55.	benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	128–130
56.	benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil-szulfonil	80
57.	4-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	etoxi	1,5563
58.	2,4-diklór-metil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,4-diklór-fenoxi	88–89
59.	H	1,2,4-triazol-4-il	1	fenil-tio	1,5806
60.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,4-diklór-fenoxi	141–143
61.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	3-metil-4-klór-fenoxi	58–60
62.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2-metil-6-klór-fenoxi	118–130
63.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2-klór-5-metil-fenoxi	110
64.	allil	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	98–110 (HCl-só)
65.	etil	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	93–95
66.	metil	1,2,4-triazol-1-il	0	2,4-diklór-fenoxi	170–175 (HCl-só)
67.	allil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-klór-fenoxi	146–147 (HCl-só)
68.	etil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-klór-fenoxi	170–173/0,27
					172–175/0,27
					165–169/0,27
					161–168/0,27
					165–170/0,33

A példa sor- száma	R ¹	Az	n	R ²	op. (°C) törésmutató (n _D ²⁰) forráspont (°C/mbar)
69.	metil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-klór-fenoxi	159–163/0,27
70.	metil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-etoxi-karbonil-fenoxi	1,532
71.	etil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-etoxi-karbonil-fenoxi	185–90/0,13
72.	allil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-etoxi-karbonil-fenoxi	185–92/0,27
73.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-etoxi-karbonil-fenoxi	195–200/0,27
74.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-etoxi-karbonil-fenoxi	86–91
75.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-etoxi-karbonil-fenoxi	1,530
76.	benzil	imidazol-1-il	0	4-etoxi-karbonil-fenoxi	1,5660
77.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	150 (HCl-só)
78.	etil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	160,5 (HCl-só)
79.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	1	metoxi	1,460
80.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-benziloxi	1,5298
81.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-fluor-fenil-tio	82–84
82.	4-fluor-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-fluor-fenil-tio	δ = 5,72 (m) (CDCl ₃ - ban) [olaj]
83.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenoxi	139 (HCl-só)
84.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenoxi	1,5263
85.	H	1,2,4-triazol-1-il	0	4-morfolino-karbonil-fenil	78–80
86.	allil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-morfolino-karbonil-fenil	1,5413
87.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-morfolino-karbonil-fenil	1,5280
88.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-morfolino-karbonil-fenil	1,5310
89.	2,4-diklór-benzil	imidazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	δ = 5,47 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
90.	4-klór-benzil	imidazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	δ = 5,33 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
91.	4-fluor-benzil	imidazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	δ = 5,28 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
92.	n-butil	imidazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	δ = 5,06 (m) (CDCl ₃) [olaj]
93.	izopropil	imidazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	IR Co 1733 [olaj]
94.	2,6-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	73
95.	2-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	105
96.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	fenil	79
97.	H	imidazol-1-il	1	fenil	65
98.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	127
99.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2-metil-5-klór-fenoxi	138 (HCl-só)
100.	H	imidazol-1-il	0	4-fluor-fenoxi	50–52
101.	H	1,2,4-triazol-1-il	0	4-fluor-fenoxi	56–58
102.	4-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	fenil	102
103.	4-fluor-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	metoxi	IR Co 1718 [olaj]
104.	4-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	metoxi	IR Co 1712 [olaj]
105.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	δ = 5,66 (m) CDCl ₃ -ban) [olaj]
106.	propargil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	δ = 5,75 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
107.	4-fluor-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	δ = 5,50 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
108.	1-buten-4-il	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenoxi	δ = 5,60 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
109.	propargil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenoxi	δ = 5,64 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
110.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenoxi	δ = 5,65 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
111.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenoxi	δ = 5,83 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
112.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenoxi	108–110
113.	3-metoxi-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenoxi	52–54
114.	3,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	etoxi	δ = 5,86 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
115.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	etoxi	δ = 5,85 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
116.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	1	2-klór-5-metil-fenoxi	δ = 5,98 (m) (DMSO-ban) [olaj]
117.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,6-diklór-fenoxi	δ = 5,63 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
118.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,6-diklór-fenoxi	82–84
119.	benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,4-diklór-fenoxi	48
120.	4-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,4-diklór-fenoxi	102
121.	ciklohexilmetil	1,2,4-triazol-1-il	1	etoxi	δ = 5,93 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
122.	2,4-diklór-feno- xi-etil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-bróm-fenoxi	36–40
123.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-bróm-fenoxi	δ = 5,96 (m) (DMSO-ban) [olaj]
124.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-bróm-fenoxi	145 (HCl-só)
125.	2,4-diklór-benzil	imidazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	δ = 5,55 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]

A példa sor- száma	R ¹	Az	n	R ²	op. (°C) törésmutató (n _D ²⁰) forráspont (°C/mbar)
126.	4-trifluor-meto- xi-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenoxi	δ = 5,45 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
127.	etil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-bróm-fenoxi	δ = 5,85 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
128.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-fenil-fenoxi	62
129.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-fenil-fenoxi	δ = 5,66 (s) (DMSO-ban) [olaj]
130.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenoxi	δ = 5,59 (m) (CDCl ₃ -ban) [olaj]
131.	H	imidazol-1-il	1	4-bróm-fenoxi	46 (HCl-só)
132.	n-butyl	1,2,4-triazol-1-il	1	4-fenil-fenoxi	δ = 5,86 (m) (DMSO-ban) [olaj]
133.	n-butyl	imidazol-1-il	1	4-fenil-fenoxi	δ = 5,90 (m) (DMSO-ban) [olaj]
134.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-fenil-amino-karbonil- fenoxi	93–97
135.	allil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-propil-amino-karbonil- fenoxi	1,538
136.	allil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-fenil-amino-karbonil- fenoxi	116–119
137.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenoxi	124
138.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	etoxi	112
139.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2,4-dimetil-fenoxi	olaj
140.	H	1,2,4-triazol-4-il	1	fenil-tio	110
141.	allil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-propil-amino-karbonil- fenoxi	1,538
142.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-fenil-amino-karbonil- fenoxi	93–97
143.	allil	1,2,4-triazol-1-il	0	4-fenil-amino-karbonil- fenoxi	116–119
144.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	11	4-klór-fenil-tio	1,5600
145.	allil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	1,5686
146.	propargil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil-tio	1,5771
147.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	1	fenil	50–55
148.	benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	fenil	45–50
149.	ciklohexil-metil	imidazol-1-il	1	fenil	1,5383
150.	benzil	imidazol-1-il	1	fenil	1,5677
151.	n-butyl	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	1,5308
152.	4-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	144
153.	ciklohexil-metil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	85
154.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	119
155.	benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	74
156.	2,4-diklór-benzil	imidazol-1-il	1	4-klór-fenil	128
157.	benzil	imidazol-1-il	1	4-klór-fenil	1,5759
158.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	0	trifluor-metil-tio	150 (x HCl)
159.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	63
160.	etil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	1,5399
161.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2-klór-fenil	66
162.	n-propil	1,2,4-triazol-1-il	1	2-klór-fenil	1,5355
163.	4-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	2-klór-fenil	64
164.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	2-klór-fenil	1,5470
165.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	100–102
166.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2,6-diklór-fenil	1,5670
167.	allil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	1,5444
168.	propargil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	1,5597
169.	n-butyl	1,2,4-triazol-1-il	1	2,3-diklór-fenil	1,5368
170.	4-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,3-diklór-fenil	116
171.	2-butenil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	1,5416
172.	ciklohexil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	1,5485
173.	benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	1,5559

A példa sor- száma	R ¹	Az	n	R ²	op. (°C) törésmutató (n _D ²⁰) forráspont (°C/mbar)
174.	4-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	121
175.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	104
176.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	1,5339
177.	n-propil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	1,5232
178.	i-propil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	1,5219
179.	n-butyl	1,2,4-triazol-1-il	1	2,6-diklór-fenil	1,5414
180.	4-klór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,6-diklór-fenil	1,5757
181.	4-(trifluor-metoxi)-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	63
182.	4-(trifluor-metoxi)-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	132
183.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenil	114
184.	H	imidazol-1-il	0	4-klór-fenil	1,5636
185.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-fluor-fenil	93
186.	H	imidazol-1-il	1	4-fluor-fenil	54
187.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-fluor-fenil	107
188.	allil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-fluor-fenil	1,5202
189.	alkil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenil	1,5438
190.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenil	1,5503
191.	etil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenil	1,5471
192.	n-propil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenil	1,5438
193.	2-butenil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenil	1,5440
194.	2,4-diklór-benzil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-diklór-fenil	106
195.	H	1,2,4-triazol-4-il	0	4-klór-fenil	168
196.	H	1,2,4-triazol-4-il	0	4-fluor-fenil	184
197.	H	1,2,4-triazol-4-il	0	2-fluor-fenil	134
198.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2-metil-fenil	92
199.	etil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,6-diklór-fenil	1,5524
200.	allil	1,2,4-triazol-1-il	1	2-metil-fenil	1,5379
201.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	2-metil-fenil	1,5391
202.	allil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,6-diklór-fenil	1,5568
203.	n-butyl	1,2,4-triazol-1-il	1	2-metil-fenil	1,5258
204.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	2,4-dimetil-fenil	100
205.	2-metil-2-propenil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	56
206.	n-propil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	1,5346
207.	n-hexil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-klór-fenil	1,5209
208.	allil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	1,5330
209.	propargil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	1,5452
210.	3-butenil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	1,5397
211.	n-butyl	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	1,5201
212.	n-pentil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-metil-fenil	1,5166
213.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	2,4-dimetil-fenil	1,5374
214.	n-butyl	1,2,4-triazol-1-il	1	2,4-dimetil-fenil	1,5231
215.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-dimetil-fenil	56–59
216.	2-metil-2-propenil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-dimetil-fenil	50
217.	n-butyl	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-dimetil-fenil	46
218.	allil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-dimetil-fenil	1,5339
219.	3-butenil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-dimetil-fenil	1,5320
220.	n-propil	1,2,4-triazol-1-il	1	3,4-dimetil-fenil	1,5267
221.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	3-klór-4-fluor-fenil	84
222.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-klór-4-fluor-fenil	1,5337
223.	n-propil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-klór-4-fluor-fenil	1,5250
224.	n-butyl	1,2,4-triazol-1-il	1	3-klór-4-fluor-fenil	1,5219
225.	etil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-klór-4-fluor-fenil	1,5288
226.	allil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-klór-4-fluor-fenil	1,5333
227.	3-butenil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-klór-4-fluor-fenil	1,5291
228.	2-metil-2-propenil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-klór-4-fluor-fenil	1,5281
229.	2-butenil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-klór-4-fluor-fenil	1,5299
230.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-bróm-4-fluor-fenil	1,5412
231.	n-propil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-bróm-4-fluor-fenil	1,5336
232.	n-butyl	1,2,4-triazol-1-il	1	3-bróm-4-fluor-fenil	1,5306

A példa sor- száma	R ¹	Az	n	R ²	op. (°C) törésmutató (n _D ²⁰) forráspont (°C/mbar)
233.	etil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-bróm-4-fluor-fenil	1,5380
234.	allil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-bróm-4-fluor-fenil	1,5408
235.	3-butenil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-bróm-4-fluor-fenil	1,5410
236.	2-metil-2-propenil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-bróm-4-fluor-fenil	1,5406
237.	2-butenil	1,2,4-triazol-1-il	1	3-bróm-4-fluor-fenil	1,5381
238.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	[3-(trifluor-metil)]-4- klór-fenil	1,5115
239.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	[3-(trifluor-metil)]-4- klór-fenil	76
240.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	1	[3-(trifluor-metil)]-4- klór-fenil	1,4994
241.	allil	1,2,4-triazol-1-il	1	[3-(trifluor-metil)]-4- klór-fenil	1,5097
242.	3-butenil	1,2,4-triazol-1-il	1	[3-(trifluor-metil)]-4- klór-fenil	1,5108
243.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-(trifluor-metil-tio)-fenil	50
244.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-bróm-fenil	140
245.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-(trifluor-metil-tio)-fenil	1,5149
246.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-(trifluor-metil-tio)-fenil	1,5053
247.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-bróm-fenil	78
248.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-bróm-fenil	1,5419
249.	H	1,2,4-triazol-1-il	1	4-(trifluor-metoxi)-fenil	62
250.	n-butil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-(trifluor-metoxi)-fenil	1,4840
251.	metil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-(trifluor-metoxi)-fenil	48
252.	2-butenil	1,2,4-triazol-1-il	1	4-(trifluor-metoxi)-fenil	1,4924

A táblázatban szereplő δ proton-magrezonancia értékeket az azolil-csoportra adtuk meg.

Készítmény előállítási példák

1. Porozó szer

Összekeverünk 5 tömegrész 1. példa szerint előállított találmány szerinti hatóanyagot 95 tömegrész természetes közetliszttel és por finomságúra őröljük. Az így kapott anyagot a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok környezetére szórjuk.

2. Porlasztható por

a) diszpergálható por

Összekeverünk 25 tömegrész 24. példa szerint előállított hatóanyagot 1 tömegrész dibutil-naftalin-szulfonáttal, 4 tömegrész lignin-szulfonáttal, 8 tömegrész nagy diszperzitású kovasavval, valamint 62 tömegrész természetes közetliszttel és porrá őröljük. A felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük össze, hogy az így keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

b) szilárd hatóanyag-készítmény

Összekeverünk 50 tömegrész 3. példa szerint előállított találmány szerinti vegyületet 1 tömegrész dibutil-naftalin-szulfonáttal, 4 tömegrész lignin-szulfonáttal, 8 tömegrész nagydiszperzitású kova-

35 savval, valamint 37 tömegrész természetes közetliszttel és porrá őröljük. A felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük össze, hogy az így keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

40

3. Emulgeálható koncentrátum

Összekeverünk 25 tömegrész 22. példa szerint előállított találmány szerinti hatóanyagot egy 55 tömegrész xilolt és 10 tömegrész ciklohexanont tartalmazó elegyben. Ezt követően emulgeátorként hozzáadunk 10 tömegrész kalcium-dodecil-benzol-szulfonáttól és nonil-fenol-poliglikol-éterből álló keveréket. A felhasználás előtt annyi vízzel hígítjuk az emulziókoncentrátumot, hogy az így keletkező elegy a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

50

4. Granulátum

a) Folyékony hatóanyag-készítmény

Felpermetezünk 1 tömegrész 18. példa szerint előállított találmány szerinti hatóanyagot 9 tömegrész granulált nedvszívó anyagra. Az így keletkező granulátumot a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok környezetére szórjuk.

60

b) Szilárd hatóanyag-készítmény

Hozzáadunk 91 tömegrész 0,5–1,0 mm szemcseméretű homokhoz 2 tömegrész orsóolajat és 7 tö-

65

megrész finomra őrölt hatóanyagkeveréket, amely 75 tömegrész 29. példa szerint előállított találmány szerinti hatóanyagot és 25 tömegrész természetes közetlisztet tartalmaz. A keveréket addig kezeljük egy megfelelő keverőberendezésben, amíg egyenletes szabadon folyó és nem porzó granulátum keletkezik. A granulátumot a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok környezetére szórjuk.

Példák a hatóanyagok alkalmazására

Az alább következő példákban összehasonlító anyagként a 17., 18. és 19. képletű vegyületeket alkalmaztuk.

A példa

Erysiphe-teszt (árpa/protektív hatás)

Oldószer: 100 súlyrész dimetil-formamid
Emulgeálószer: 0,25 súlyrész alkil-aril-poli(glikol-éter)

1 súlyrész hatóanyagot elkeverünk a fent megadott mennyiségű oldó- és emulgeálószerrel, és ezt a koncentrátumot vízzel az „A” táblázatnak megfelelő koncentrációra hígítjuk.

A protektív hatékonyság vizsgálata céljából a fiatal növényeket harmatnedvesre permetezzük a hatóanyag-készítménnyel. A permetbevonat megszáradása után a növényeket beporozzuk az Erysiphe graminis f. sp. hordei spóráival.

A növényeket melegházban körülbelül 20 °C hőmérsékleten 80%-os relatív páratartalom mellett tartjuk, hogy a lisztharmat által okozott pusztulák (pörseések) kedvezően kifejlődjenek.

A kiértékelést a spórákkal való oltás után 7 nappal végezzük.

A technika jelenlegi állásával szemben ebben a testben lényegesen kedvezőbb hatékonyságot mutatnak például a következő előállítási példák szerint készített vegyületek, amelyeket az „A” táblázatban sorolunk fel.

A táblázat

Erysiphe-teszt (árpa)/védőhatás vizsgálat

Hatóanyag	A hatóanyag mennyisége a porlasztó folyadékban (tömeg%)	Megbetegedés mértéke a kezeletlen kontroll százalékában
(A) képletű ismert vegyület	0,025	100
43. példa szerinti vegyület	0,025	0,0
28. példa szerinti vegyület	0,025	12,5
29. példa szerinti vegyület	0,025	0,0
22. példa szerinti vegyület	0,025	0,0
3. példa szerinti vegyület	0,025	0,0
44. példa szerinti vegyület	0,025	0,0
24. példa szerinti vegyület	0,025	0,0
1. példa szerinti vegyület	0,025	0,0
38. példa szerinti vegyület	0,025	0,0

B példa

Árpalsztharmat-teszt (Erysiphe graminis var. hordei) szisztémásan (gombás gabonamegbetegedés)

A hatóanyagot porformájú, vetőmagot kezelő-szerként alkalmazzuk. Ezt a szert úgy készítjük, hogy a hatóanyagot egyenlő súlymennyiségű tal-kumból és kovaföldből álló keverékkel finom elosz-lású, a „B” táblázatnak megfelelő hatóanyag-koncentrációjú porkeverékké hígítjuk.

A vetőmagok kezelése céljából az árpavetőma-got a fentiek szerint hígított hatóanyaggal zárt üvegedényben rázzuk. Ezt követően 3 × 12 magot ültetünk el virágcserepenként 2 cm mélyen olyan keverékbe, mely egy térfogatrész egységföldből és egy térfogatrész kvarchomokból áll. A csirázás és a keltetés kedvező körülmények között melegház-ban történik. Az ültetés után 7 nappal, amikor az árpanövények kihajtották első levelüket, Erysiphe graminis var. hordei friss spóráival beporozzuk, és 21–22 °C hőmérsékleten, 80–90% relatív páratarta-lom és 16 órák megvilágítás mellett tovább kultivál-juk. A leveleken 6 napon belül megjelenik a tipikus lisztharmat-pusztula.

A betegség mértékét a kezeletlen kontrollnövé-nyek megbetegedésének százalékában fejezzük ki. Ennek értelmében 0% azt jelenti, hogy a növény nem betegedett meg, és 100% jelenti azt, hogy a növény ugyanolyan mértékben betegedett meg, mint a kezeletlen kontrollnövények. A hatóanyag annál hatásosabb, minél csekélyebb a lisztharmat által okozott megbetegedés.

A technika jelenlegi állásával szemben ebben a testben lényegesen kedvezőbb hatást mutat például a „B” táblázatban megadott vegyület.

B táblázat

Árpalsztharmat-teszt (Erysiphe-graminis var. hordei) szisztematikus vizsgálat

Hatóanyag	A hatóanyag mennyisége a csávázó-szerben (tömeg%)	Csávázószer mennyisége 1 kg vető-magra vonatkoztatva (g)	Megbetegedés mértéke a kezeletlen kontroll %-ában
(A) képletű is-mert vegyület	25	4	91,3
29 példa szerinti vegyület	25	4	0,0

C példa

Podosphaera-teszt (almán) / protektív hatás

Oldószer: 4,7 súlyrész acetone

Emulgeálószer: 0,3 súlyrész alkil-aril-poli(glikol-éter)

Víz: 95,0 súlyrész

A permetező folyadék kívánt koncentrációjához szükséges hatóanyag-mennyiséget a fentebb meg-adott mennyiségű oldószerrel elkeverjük, és ezt a koncentrátumot a „C” táblázatnak megfelelően vízzel hígítjuk, amely az adalékot tartalmazza.

A permetfolyadékkal bepermetezzük a fiatal, magról nevelt almafacsemeteket, amelyek 4–6-leveles stádiumban vannak. A permetezést lecsepegtetésig végezzük. A növényeket 24 órán át 20 °C-on, 70% relatív páratartalom mellett melegházban tartjuk. Ezt követően az alma lisztharthatbetegségének (*Podosphaera leucotricha*) conídiumaival oltjuk, majd melegházban tartjuk, 21–32 °C hőmérsékleten, 70% relatív páratartalom mellett.

Az oltás után 10 nappal meghatározzuk a cseméték megbetegedésének mértékét. A kapott becslési (bonitálási) értékeket a megbetegedés százalékára számítjuk át. Ennek értelmében 0% jelenti azt, hogy a növény nem betegedett meg, és 100% jelenti azt, hogy a növényt teljes mértékben megtámadta a betegség.

A technika jelenlegi állásával szemben ebben a tesztben lényegesen kedvezőbb hatékonyságot mutatnak például a következő előállítási példák szerint készített vegyületek, amelyeket a „C” táblázatban sorolunk fel.

Amint már fentebb említettük, az (I) általános képletű új, helyettesített 1-azolil-butan-2-onok közti-termékeként is értékesek. Így például az (I) általános képletű vegyületek könnyen átalakíthatók a (VIII) általános képletű 1-azolil-butan-2-olokká – e képletben R^1 , R^2 , Az és n jelentése ugyanaz, mint az előbbieken – úgy, hogy az (I) általános képletű vegyületeket ismert módszerekkel redukáljuk, például komplex hidridekkel, elsősorban nátrium-bór-hidriddel, adott esetben poláris szerves oldószer, például alkoholok jelenlétében, 0–30 °C közötti hőmérsékleten.

A (VIII) képletű vegyületek erős fungicid hatékonysággal rendelkeznek, tehát növényvédő szerekként használhatók.

Az alább következő összehasonlító kísérlet mutatja például a 4-(4-klór-fenil-tio)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ol többfélehatását az ismert, 17 képletű vegyülettel szemben.

C táblázat
Podosphaera-teszt / védőhatás vizsgálat

Hatóanyag	Megebetedés 0,001 %-os hatóanyag mennyiség esetében (%)
(B) képletű ismert vegyület	39
(C) képletű ismert vegyület	57
43. példa szerinti vegyület	20
28. példa szerinti vegyület	31
29. példa szerinti vegyület	12

D példa

Erysiphe-teszt (árpa) / védőhatás vizsgálat

Oldószer: 100 súlyrész dimetil-formamid

Emulgeálószer: 0,25 súlyrész alkil-aril-poli(glikol-éter)

1 súlyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és emulgeálószerrel, majd ezt a koncentrátumot vízzel a „D” táblázatnak megfelelő koncentrációra hígítjuk.

A protektív (védő) hatékonyság vizsgálata végett a fiatal növényeket bepermetezzük harmatnedvesre a hatóanyagkészítménnyel. A permetbevonat megszáradása után a növényeket beporozzuk az *Erysiphe graminis* f. sp. *hordei* spóráival.

A növényeket melegházban körülbelül 20 °C hőmérsékleten, körülbelül 80% relatív páratartalom mellett tartjuk, hogy a lisztharthat által okozott pusztulák kedvezően kifejlődjenek.

A kiértékelést a spórákkal való oltás után 7 nappal végezzük.

Ebben a tesztben az ismert, 17 képletű vegyülettel szemben a 4-(4-klór-fenil-tio)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ol jelentős többfélehatást mutat. Az eredményt a „D” táblázat szemlélteti.

D táblázat
Erysiphe-teszt (árpa) / védőhatás vizsgálat

Hatóanyag	A hatóanyag mennyisége a porlasztó folyadékban (tömeg%)	Megebetedés mértéke a kezeltet kontroll %-ában
(A) képletű ismert vegyület	0,025	100
példa szerinti vegyület	0,025	12,5

Szabadalmi igénypontok

1. Fungicid készítmények, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,025–90 tömeg%-ban olyan 1-azolil-butan-2-on származékot, adott esetben sóval addícióval előállított származékaik formájában – tartalmaznak, amelyek (I) általános képletében

– Az jelentése 1,2,4-triazol-1-il és imidazol-1-il;

– R^1 jelentése hidrogénatom vagy egyszerűen vagy kétszeresen halogénatommal helyettesített benzilcsoport;

– n jelentése 0 vagy 1;

– R^2 jelentése 1–4 szénatomos alkoxycsoport vagy az $-X-R^3$ csoport; amelyben

– X jelentése oxigénatom vagy kénatom;

– R^3 jelentése halogénatommal egyszerűen helyettesített fenilcsoport, szilárd és/vagy cseppfolyós vívőanyagok – így például aromás vegyületek, éterek, észterek, alifás szénhidrogének – aeroszolos hajtógázok – így például bután, propán – természetes közetörlemények; szerves, szervetlen lisztek és

adott esetben felületaktív-szerek – így például emulgeálószeres és/vagy diszpergálószeres és/vagy habképző anyagok – így például nemionos és anionos emulgeálószeres – így például poli(oxi-etilén)-zsírsav észterek – ragasztószeres – így például poli(oxi-metil)-cellulóz – kíséretében.

2. Eljárás olyan 1-azolil-butan-2-on származékok előállítására, amelyeknek (I) általános képletében:

– Az jelentése 1,2,4-triazol-1-il és -4-il vagy imidazol-1-il-csoport;

– R^1 jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, és 2–4 szénatomos alkenil- és alkinil-csoport, 3–7 szénatomos cikloalkilcsoport vagy (3–7 szénatomos cikloalkil)-(1–4 szénatomos alkil)-

csoport, valamint egyszeresen vagy kétszeresen halogénatommal adott esetben helyettesített 1-4 szénatomos fenoxi-alkil-csoport vagy adott esetben helyettesített fenil-(1-4 szénatomos alkil)-csoport, amelyben a fenilcsoport helyettesítői a következők lehetnek: 1-2 azonos halogénatom, 1-4 szénatomos alkil- és alkoxics csoport, halogén-(1-4 szénatomos alkoxi)-csoport, halogén-(1-4 szénatomos alkil)-csoport – amelyekben 1-3 azonos halogénatom lehet;

– n jelentése 0 vagy 1;
– R^2 jelentése 1-4 szénatomos alkoxics csoport, fenilcsoport vagy adott esetben helyettesített fenilcsoport, amelynek a helyettesítői a következők lehetnek: 1-2 azonos vagy különböző halogénatom és/vagy halogén-(1-4 szénatomos alkil)-csoport, amelyben 1-3 azonos halogénatom lehet, vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, vagy halogén-(1-4 szénatomos alkil)-tio-csoport vagy halogén-(1-4 szénatomos alkoxi)-csoport – amelyekben 1-3 azonos halogénatom lehet – valamint $CO-NR^6R^7$ csoport, amelyben R^6 és R^7 a közbezárt nitrogénatommal együtt egy telített, 5- vagy 6-tagú gyűrű lehet, és amely még heteroatomként oxigén- vagy nitrogénatomot tartalmazhat, valamint jelenthet $X-R^3$ csoportot, amelyben

– X jelentése oxigén-, kénatom vagy a SO_2 csoport;

– R^3 jelentése halogén-(1-4 szénatomos alkilcsoport) és 1-3 azonos halogénatomot tartalmazó halogén-benzil-csoport vagy fenilcsoport valamint adott esetben helyettesített fenilcsoport, amelyben helyettesítőként szóba jöhet 1-5 azonos halogénatom és/vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy

fenilcsoport, vagy 1-4 szénatomos alkoxi-karbonilcsoport vagy a $CO-NR^6R^7$ csoport, amelyben R^6 és R^7 egymástól függetlenül hidrogénatomot, az 1-4 szénatomos alkilcsoportot vagy fenilcsoportot jelenthet –, valamint az (I) általános képletű vegyületek sósav vagy $CuCl$, addíciójával előállított származékok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

a) (II) általános képletű halogén-ke-ton-származékot – a képletben Hal jelentése halogénatom, elsősorban klóratom vagy brómatom és R^2 továbbá n jelentése a fenti, azonban $X-R^3$ csoportban X jelentése csak oxigénatom vagy kénatom lehet (III) általános képletű azollal reagáltatunk – a képletben Az jelentése a fenti – hígítószer és savmegkötőszer jelenlétében 20-150 °C, előnyösen 60-120 °C hőmérsékleten, célszerűen az oldószer forráspontja alatt; és adott esetben

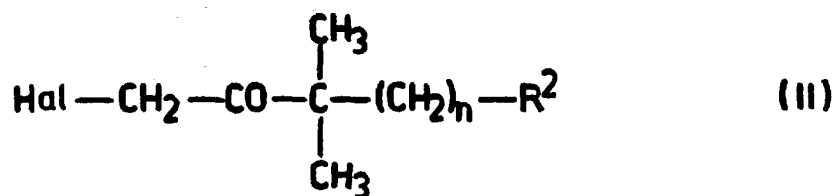
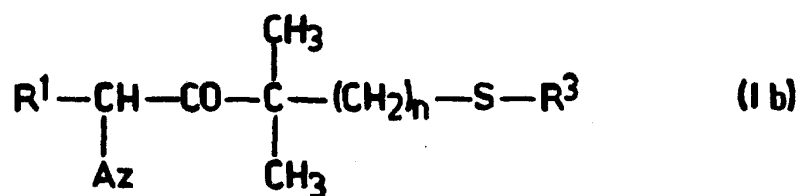
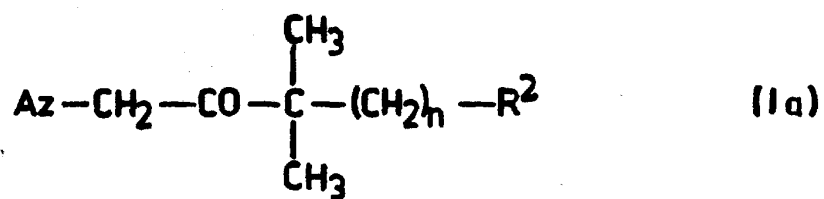
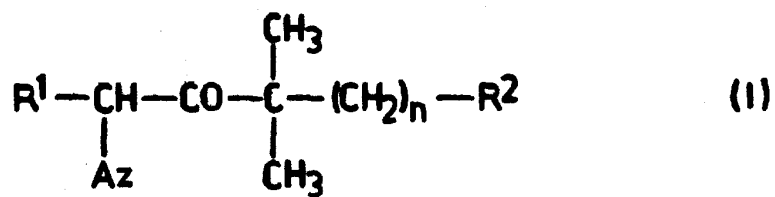
b) az így kapott (Ia) általános képletű vegyületet – a képletben Az, n és R^2 jelentése a fenti – (IV) általános képletű alkilezőszerrel – R^1 jelentése a fenti, Z pedig elektronvonzó kilépő csoportot jelent – bázis és szerves hígítószer jelenlétében vagy vizes és szerves fázisból álló, kétfázisú rendszerben fázistranszfer-katalizátor jelenlétében reagáltatjuk 0-100 °C, előnyösen 20-100 °C hőmérsékleten; és adott esetben

c) az a) és a b) eljárással kapott (Ib) általános képletű vegyületeket – a képletben Az, R^1 , n és R^3 jelentése a fenti – oxidálószerrel – 50-100 °C, előnyösen – 30-80 °C hőmérsékleten, oldószerben – így például metilén-kloridban – oxidáljuk, és kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet – önmagában ismert módon – savaddíciós sóvá vagy fémsó-komplexszé alakítjuk.

7 oldal rajz

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Szedte a Nyomdaipari Fényszedő Üzem (878184/09)
88-2314 – Dabasi Nyomda, Budapest – Dabas
Felelős vezető: Bálint Csaba igazgató

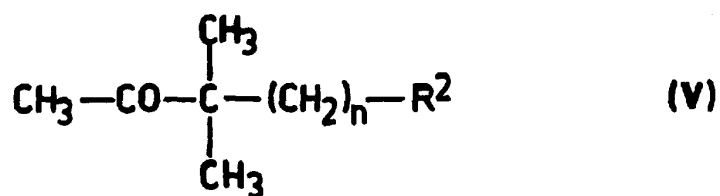
NSZO₄: C 07 D 249/08
 C 07 D 233/60
 A 01 N 43/653
 A 01 N 43/50

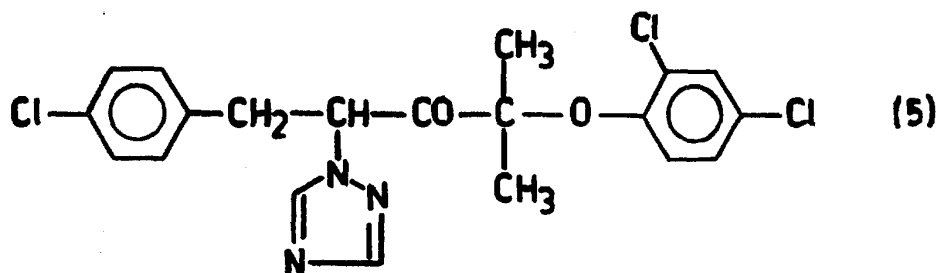
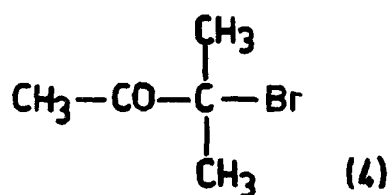
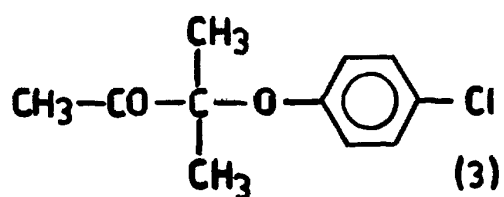
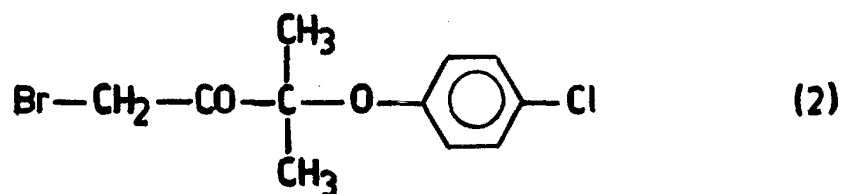
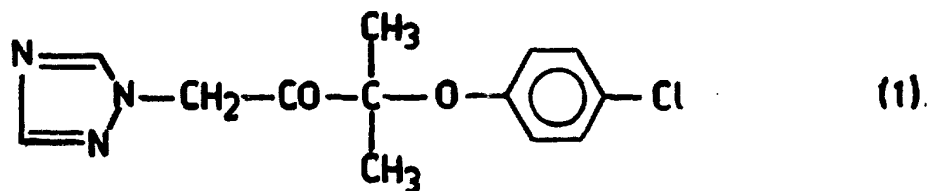
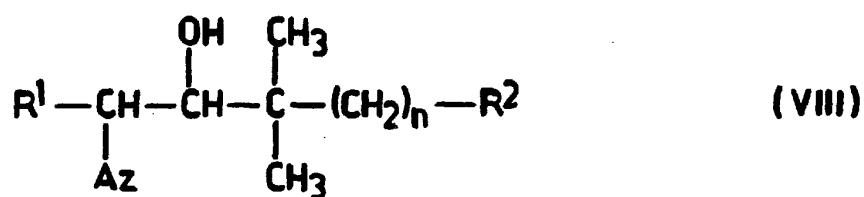
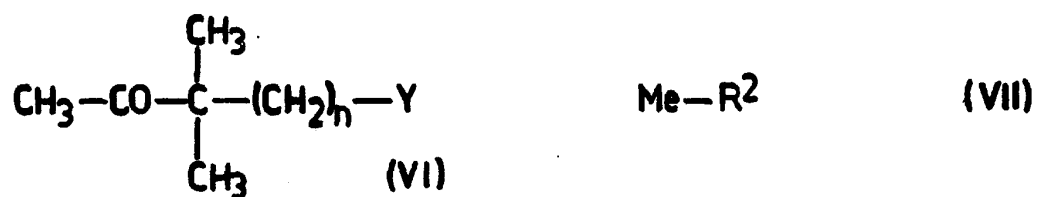


(III)



(IV)



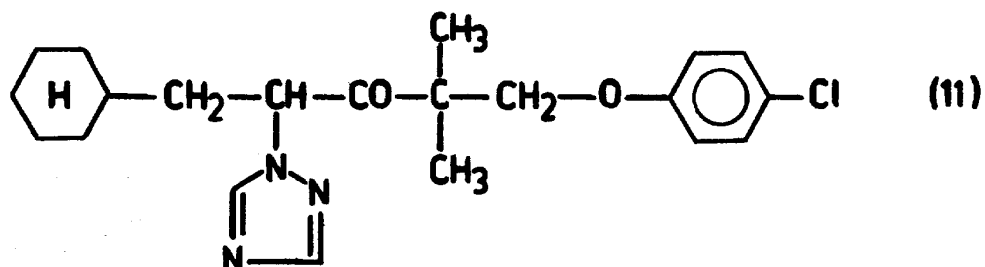
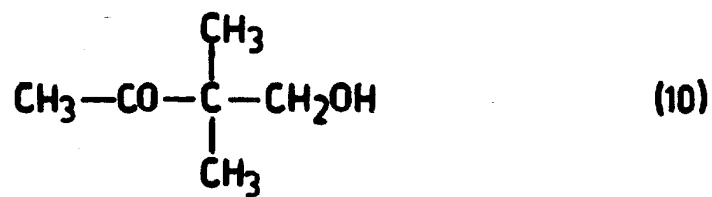
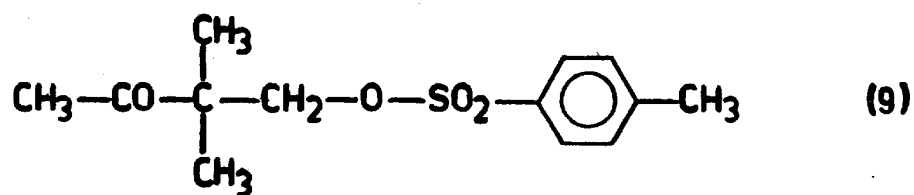
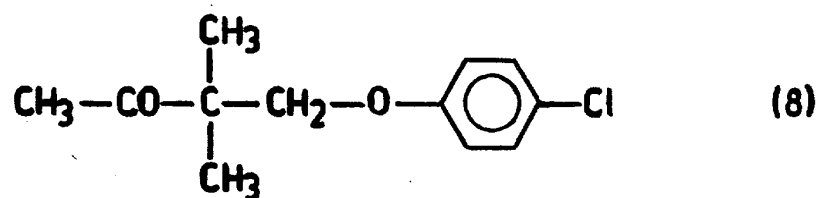
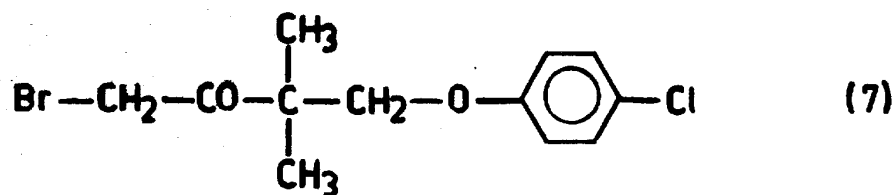
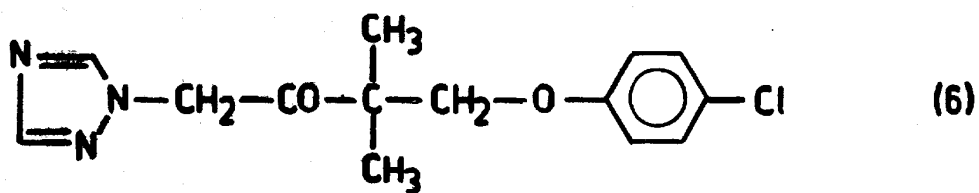


NSZO₄: C 07 D 249/08

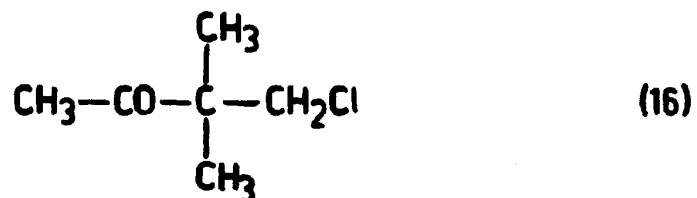
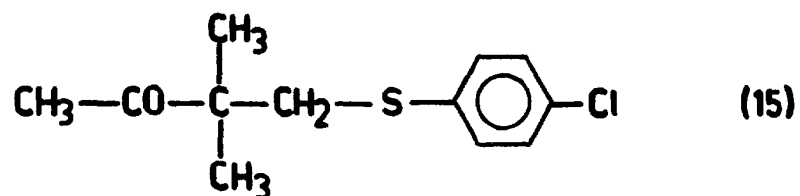
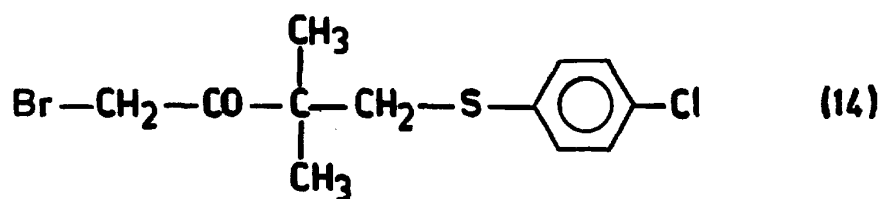
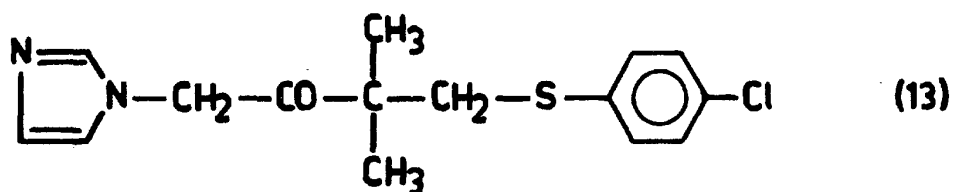
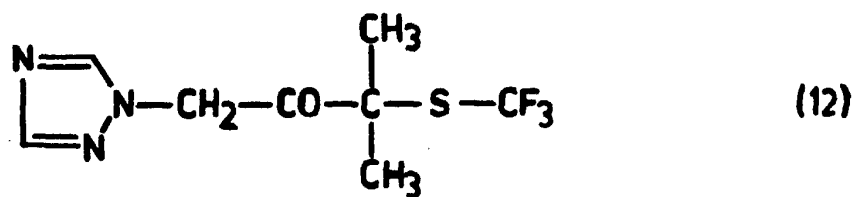
C 07 D 233/60

A 01 N 43/653

A 01 N 43/50



NSZO₄: C 07 D 249/08
 C 07 D 233/60
 A 01 N 43/653
 A 01 N 43/50



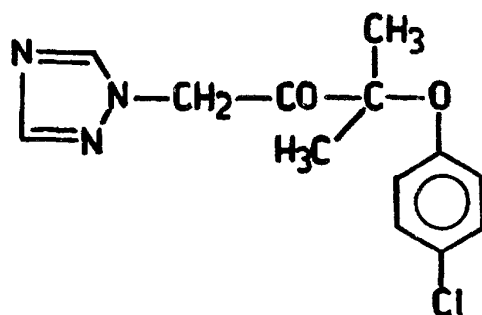
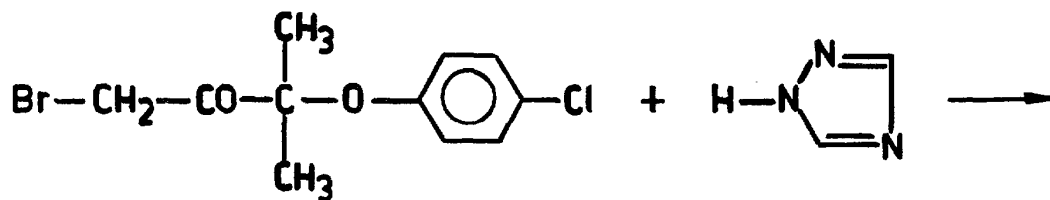
NSZO₄: C 07 D 249/08

C 07 D 233/60

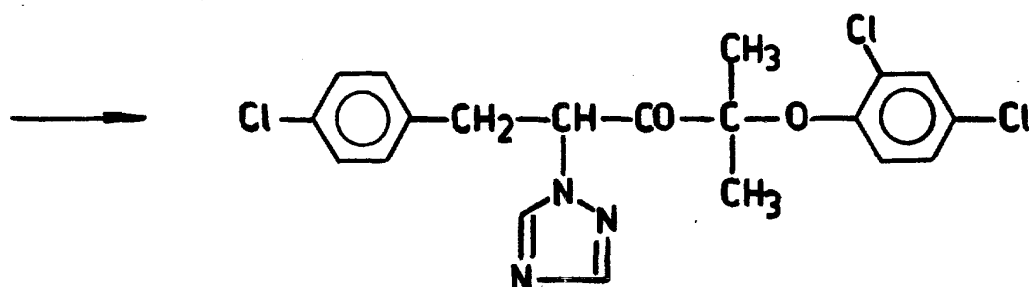
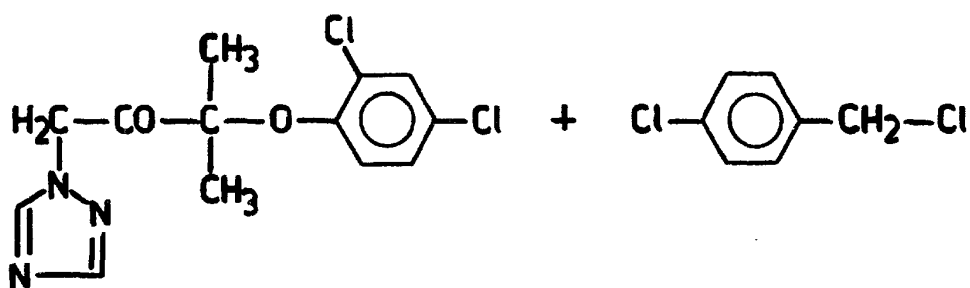
A 01 N 43/653

A 01 N 43/50

A reakcióvázlat



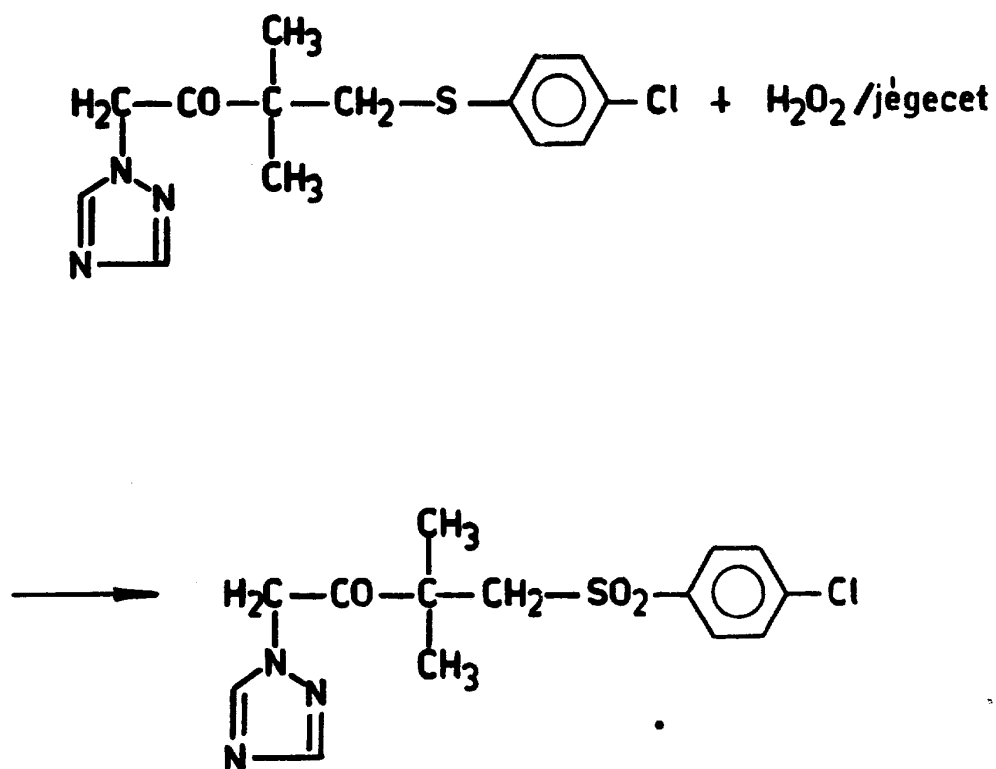
B reakcióvázlat



189 549

NSZO₄: C 07 D 249/08
C 07 D 233/60
A 01 N 43/653
A 01 N 43/50

C reakcióvázlat



NSZO₄: C 07 D 249/08

C 07 D 233/60

A 01 N 43/653

A 01 N 43/50

