

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

A

185876

Nemzetközi osztályozás:

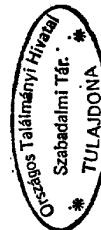
(51) NSZO₄

A 01 N 37/18

A 01 N 43/34

C 07 C 103/375

C 07 D 295/18



Bejelentés napja: (22) 1980. II. 29. (21) 464/80

Elsőbbsége:

Közzététel napja:

Megjelent: 1987. V. 25.

(72)

dr. Kiss-Tamás Attila, vegyészmérnök, 30%, Jurák Ferenc, vegyészmérnök, 30%, Vig Zoltán, agrármérnök, 20%, Zubovits Károlyné, növényvédelmi szakmérnök, 8%, Fekete Pál, vegyészmérnök, 7%, Kulcsárné Fogarasi Judit, vegyésztechnikus, 5%, Budapest

(73)

EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár, Budapest

(54)

Növény növekedést szabályozó fenil-cián-ecetsavamid-származékot tartalmazó készítmény és eljárás a hatóanyag előállítására

(57)KIVONAT

A találmány tárgya növénynövekedést szabályozó készítmény, amely hatóanyagként 0,002–95 súly% mennyiségben valamely (I) általános képletű vegyületet – a képletben

R¹ jelentése hidrogénatom, alkil-, alkenil- vagy fenil-alkil-csoport;

R² jelentése hidrogénatom, alkil- vagy alkenilcsoport; vagy

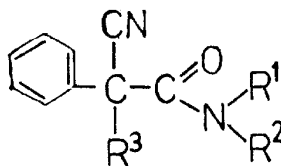
R¹ és R² a nitrogénatommal együtt, morfolino- vagy perhidro-azepino-csoportot képeznek;

R³ jelentése alkilcsoport – és inert hordozóanyagot és adott esetben felületaktív anyagot tartalmaz.

A találmány tárgya továbbá eljárás a fenti készítményekben hatóanyagként részben felhasználható olyan új (I) általános képletű vegyület előállítására, amelyekben a R¹ jelentése hidrogénatom, alkil-, cikloalkil-, alkenil-, alkinil- vagy adott esetben egy vagy két halogénatommal helyettesített fenil- vagy fenil-alkil-csoport;

R² jelentése hidrogénatom, alkil- vagy alkenilcsoport; vagy R¹ és R² a szomszédos nitrogénatommal együtt morfolino-, pirrolidino-, piperidino-, vagy perhidroazepino-csoportot képeznek;

R³ jelentése hidrogénatom, vagy 1–5 szénatomos alkilcsoport, azzal a feltétellel, hogy amennyiben R² jelentése hidrogénatom, úgy R¹ hidrogénatomtól, 1–3 szénatomos alkilcsoporttól, fenil-(1–3 szénatomos)-alkil-csoporttól és 3–5 szénatomos alkenilcsoporttól eltérő jelentésű és azzal a további feltétellel, hogy amennyiben R² és R³ hidrogénatomot jelent, úgy R¹ adott esetben vagy két halogénatommal helyettesített fenilcsoporttól eltérő jelentésű.



(I)

Találmányunk növénynövekedést szabályozó, fenil-cián-e-cetsav-amid-származékokat tartalmazó készítményekre és a hatóanyag előállítására vonatkozik.

A mezőgazdaságban és kertészetben mintegy 40-50 éve használnak növénynövekedést szabályozó készítményeket. Az ismert növénynövekedést szabályozó szerek két csoportba oszthatók, és pedig természetes és szintetikus vegyületekre.

A természetes anyagok: az auxinok, a gibberellinek és citokininek, valamint az abszizinsavak [Wegler, R: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel 399-429 Springer Verlag /1970/ 7. E vegyületek gyakorlati felhasználásra általában nem alkalmasak, ezért széleskörű kutatásokat végeznek szintetikus előállítható hasonló hatású vegyületek előállítására [Wegler, R: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel 4. kötet 47-48 Springer Verlag /1977/ 7.

A legtöbb szintetikus növénynövekedést szabályozó hatású vegyület hátránya, hogy vagy csupán szűk területen szigorúan meghatározott körülmények között használható vagy az alkalmazás során jelentős nemkívánt mellékhatások lépnek fel.

Találmányunk célkitűzése olyan hatékony növénynövekedést szabályozó hatású készítmények előállítása, melyek nemkívánt mellékhatásokat /torzulás, elhalás/ nem vagy csupán kismértékben fejtenek ki.

Találmányunk tárgya növénynövekedést szabályozó készítmény, amely hatóanyagként 0,002-95 % mennyiségben valamely /I/ általános képletű vegyületet - a képletben

R¹ jelentése hidrogénatom, 1-5 szénatomos alkilcsoport, 2-5 szénatomos alkenilcsoport vagy fenil-/1-3 szénatomos/-alkil-csoport;

R² jelentése hidrogénatom, 1-4 szénatomos alkil- vagy 2-5 szénatomos alkenilcsoport; vagy

R¹ és R² a nitrogénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, morfolino- vagy perhidroazepino-csoportot képeznek;

R³ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport -

és inerts, szilárd vagy folyékony hordozóanyagot és adott esetben valamely felületaktív anyagot tartalmaz.

Találmányunk alapja az a felismerés, hogy az /I/ általános képletű vegyületek a növényvédelemben igen értékes és nemvárt hatásokkal rendelkeznek.

Az /I/ általános képletű vegyületeket tartalmazó készítmények a növények vegetatív és generatív fejlődési szakaszában egyaránt képesek hatásuk kifejtésére és így nemcsak a növények növekedését, hanem a termés fokozását is biztosítani tudják az alkalmazástól függően viszonylag alacsony dózisban.

Ismeretes, hogy a növénynövekedést serkentő anyagok nagyobb dózisban herbicid hatást fejtenek ki [Brown, B.T.: Pest. Sci. 3 161 /1971/ 7. Amennyiben a növénynövekedést serkentő dózis a herbicid hatást kifejtő dózis közelébe esik, a készítmény igen nehezen alkalmazható növényi növekedés szabályozására. A találmányunk szerinti készítmények nagy előnye, hogy a növénynövekedést serkentő dózis ötszöröse, sőt tízszerese sem károsítja maradandó módon a kulturnövényeket. További előnyük, hogy melegvérűekre egyáltalán nem mérgezőek, toxicitásuk szinte elhanyagolható. A találmányunk szerinti készítmények további előnye, hogy a hatóanyagok szintetikus nagyüzemi méretekben is gazdaságosan és könnyen előállítható vegyületek.

A találmányunk szerinti készítmények növénynövekedést serkentő hatásukat pre-emergens és poszt-emergens alkalmazás esetén egyaránt kifejthetik. E készítmények előnyösen alkalmazhatók pl. kukorica, napraforgó, paradicsom, szója, bab növekedésének serkentésére.

A találmányunk szerinti készítmények a növényvédelemben önmagukban ismert eljárásokkal állíthatók elő, illetve a hatóanyag az ilyen célra szokásos és használatos formákban formálható.

A találmányunk szerinti növénynövekedést szabályozó készítmények - mint már említettük - az /I/ általános képletű hatóanyagon kívül szokásos oldó-, vivő-, higitó- és/vagy diszpergáló-szereket és/vagy felületaktív anyagokat és/vagy hatástartamot szabályozó és/vagy tapadást elősegítő anyagokat tartalmaznak.

A készítmények a növénynövekedést serkentő hatás szempontjából igen előnyösen használhatók nedvesíthető porok /WP/ formájában. Ezek előállítása oly módon történhet, hogy szokásos őrlőberendezésekben 1-20 μ szemcsenagyságra őrölt hatóanyagot szokásos hordozóanyagokkal /pl. dolomit, kaolin, diatomaföld, stb./, valamint ionos vagy nem-ionos nedvesítő-szerekkel /pl. egy vagy két hosszú szénláncú alkilcsoportot tartalmazó kvaterner ammóniumsók; Arkopon T /nátrium-oleil-aurid/; vagy Atlox típusú nedvesítőszer vagy etilénnek kis szénatomszámú alkil-fenollokkal képezett kondenzációs termékei, stb./ továbbá adott esetben diszpergálószerekkel /pl. szulfid szennyfűgpor/, tapadást fokozó szerekkel /pl. különböző viaszok, tejsavópor, stb./ összekeverünk. Az ily módon készített, általában 20-90 %, előnyösen 50-90 % hatóanyagtartalmú nedvesíthető porokból vízzel történő higitással könnyen állítható elő a növények pre-emergens vagy poszt-emergens kezelésére közvetlenül felhasználható permetlé. E permetlevek hatóanyagtartalma általában 0,01-1,0 %, előnyösen 0,1-1,0 %.

Az /I/ általános képletű vegyületek számos képviselője vízben oldható. E vegyületekből igen kis mennyiségű nedvesítő-szerrel, egyéb higitóanyagok alkalmazása nélkül egyszerű vizes oldással is készíthető permetlé, mely adott esetben tapadást fokozó adalékanyagokkal egészíthető ki.

A találmányunk szerinti készítmények továbbá előnyösen állíthatók elő emulgeálható koncentrátumok /EC/ vagy kolloid szuszpenziók /Coll./ alakjában. E készítmények előállítása oly módon történhet, hogy az /I/ általános képletű hatóanyagot vízzel nem elegyedő szerves oldószerben /pl. xilol, petróleum, izofozon, repceolaj, stb./ oldjuk vagy szuszpendáljuk. Az ily módon kapott, általában 10-50 % hatóanyagot tartalmazó koncentrátumokhoz stabil emulzió készítéséhez szükséges, a nedvesíthető porok előállításánál részletezett ionos vagy nem-ionos felületaktív nedvesítőszerrel adunk. Az ily módon előállított emulgeálható koncentrátumokból vizes higitással könnyen készíthetünk 0,01-1,0 % hatóanyagtartalmú permetleveket.

Az /I/ általános képletű hatóanyagok továbbá mikrogranulátum alakjában is formálhatók. A hatóanyag szerves oldószerrel képezett oldatával szokásos szemcsés hordozóanyagokat /pl. dolomit, perlit, koks, fufurol-korpa-mikrogranulátum; a hordozó szemcsenagysága 0,1-1 mm/ impregnálunk, majd az oldószert eltávolítjuk. Az ily módon készített mikrogranulátumok szokásos szóróberendezésekkel juttathatók a növénytermesztési területre.

A mikrogranulátumok továbbá a hagyományos uton oly módon is elkészíthetők, hogy a hatóanyagot és a hígítóanyagokat összekeverés után nedves uton granuláljuk, majd szárítjuk, megfelelő szemcseméretre szitáljuk és szokásos szóróberendezésekkel a kezelendő területre juttatjuk.

A találmányunk szerinti készítmények a csirázást elősegítik és a növények fejlődését kedvezően befolyásolják. E célból a hatóanyagot megfelelően formálva a vetőmagok felületére juttatjuk /filmbevonat, csávázás/. Ez esetben a vetőmagot a korábbiakban ismertetett nedvesíthető porokból, emulgeálható koncentrátumokból vagy kolloid szuszpenziókból előállított permettevekkel a hagyományos módszerekkel csávázzuk. Előnyösen járhatunk el oly módon, hogy a permetlevet filmképző anyagokkal /például zselatin, keményítő-származékok, ultra-amilopectin, stb./ egészítjük ki és ily módon a hatóanyagot filmbevonat formájában vihetjük fel a vetőmagok felületére.

A találmányunk szerinti készítmények az /I/ általános képletű hatóanyagok kivül kívánt esetben ismert fungicid, inszekticid vagy vadriasztó hatású hatóanyagokat is tartalmazhatnak. /például TMTD /tetrametil-tiuram-diszulfid/ kaptan /N-/tri-klór-metil-tio/- tetrahydroftalimid⁷, malation /O,O-dietil-S-/1,2-dikarboxi-etil-/ditiofoszfát⁷ methiocarb /3,5-dimetil-4-/metil-tio-fenil/-N-metil-karbamat⁷.

Az /I/ általános képletű hatóanyagok egyrésze az irodalomból ismert. Azokat az /I/ általános képletű vegyületeket írták le, melyekben R² jelentése hidrogénatom és R¹ hidrogénatom, 1-3 szénatomos alkil-, fenil-/1-3 szénatomos/-alkil- vagy 3-5 szénatomos alkenilcsoport illetve R² és R³ jelentése hidrogénatom és R¹ jelentése adott esetben egy vagy két halogénatommal helyettesített fenilcsoport. E vegyületeket az alábbi irodalmi helyeken írták le: J.Chem.Soc. /1954/ 3263; 309.508 számú brit szabadalmi leírás; J.Org.Chem. 28, 504; J.Org.Chem. 26, 4868; J. Am.Chem.Soc. 47, 875; C.A. referátumok: 58 7827 c.; 53 6100 a; 55 27201 c; 47 3243 i; 59 2806 h; 62 P 14636 g; 17 P 1802; 63 P 14878 k.

Az idézett irodalmi helyeken a szóbanforgó /I/ általános képletű vegyületek növénybiológiai hatásáról említés sem történt.

A fenilcsoport egy vagy több halogénatommal - azaz fluor-, bróm-, klór-, vagy jódatommal, előnyösen klóratommal - helyettesítve lehet /pl. 2-klór-, 4-klór-, 2,4-diklór-, 2,3-diklór- vagy 3,4-diklór-csoport/. A fenil-/1-3 szénatomos/-alkil-csoport pl. benzil- vagy fenil-etil-csoport lehet. A 2-5 szénatomos alkenilcsoport előnyösen vinil- vagy allil-csoport lehet. A 2-5 szénatomos alkinilcsoport előnyösen propargilcsoport lehet. Az alkilcsoportok előnyös képviselői közül a metil-, etil-, n-propil-, izopropil- vagy n-butil-csoportot említjük meg. Az 5-7 szénatomos cikloalkilcsoport előnyösen ciklopentil- vagy ciklohexilcsoport lehet. A találmányunk szerinti növénynövekedést szabályozó készítmények hatóanyagként előnyösen tartalmazhatnak olyan /I/ általános képletű vegyületeket, melyekben R¹ jelentése hidrogénatom, 1-3 szénatomos alkilcsoport, benzilcsoport vagy allilcsoport; R² jelentése hidrogénatom, 1-3 szénatomos alkilcsoport vagy allilcsoport vagy R¹ és R² a szomszédos nitrogénatommal együtt perhidroazepinil- vagy morfolinocsoportot képeznek és R³ jelentése 1-3 szénatomos alkilcsoport. A találmányunk szerinti növénynövekedést szabályozó készítmények

hatóanyagként különösen előnyösen olyan /I/ általános képletű vegyületeket tartalmazhatnak, melyekben R^1 jelentése hidrogén-atom, metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, vagy benzilcsoport; R^2 jelentése hidrogénatom, metil- vagy allilcsoport vagy R^1 és R^2 a szomszédos nitrogénatommal együtt perhidroazepinil- vagy morfolinocsoportot képeznek és R^3 jelentése etilcsoport.

Találmányunk továbbá a találmányunk szerinti növény-növekedést szabályozó készítményekben hatóanyagként felhasználható új /I/ általános képletű vegyületek előállítására vonatkozik.

Találmányunk tárgya továbbá ennek megfelelően eljárás az új /I/ általános képletű vegyületek előállítására - a képletben

R^1 jelentése hidrogénatom, 1-5 szénatomos alkil-, 5-7 szénatomos cikloalkil-, 2-5 szénatomos alkenil-, 2-5 szénatomos alkinil-, adott esetben egy vagy két halogénatommal helyettesített fenilcsoport vagy fenil-/1-3 szénatomos/-alkil-csoport;

R^2 jelentése hidrogénatom, 1-5 szénatomos alkil- vagy 2-5 szénatomos alkenilcsoport; vagy

R^1 és R^2 a szomszédos nitrogénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, morfolino-, pirrolidino-, piperidino- vagy perhidroazepino-csoportot képeznek;

R^3 jelentése hidrogénatom vagy 1-5 szénatomos alkilcsoport-, azzal a feltétellel, hogy amennyiben R^2 jelentése hidrogénatom, úgy R^1 hidrogénatomtól, 1-3 szénatomos alkilcsoporttól fenil-/1-3 szénatomos/-alkil-csoporttól és 3-5 szénatomos alkenilcsoporttól eltérő jelentésű és azzal a további feltétellel, hogy amennyiben R^2 és R^3 hidrogénatomot jelent, úgy R^1 adott esetben egy vagy két halogénatommal helyettesített fenilcsoporttól eltérő jelentésű, oly módon, hogy

a/ valamely /II/ általános képletű fenil-cián-ecetsav-származékot - a képletben R^3 jelentése a jelen bekezdésben megadott és X jelentése halogénatom, hidroxil- vagy 1-4 szénatomos alkoxycsoport - valamely /III/ általános képletű aminnal - ahol R^1 és R^2 jelentése a jelen bekezdésben megadott - reagáltatunk; vagy

b/ R^3 helyén 1-5 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó /I/ általános képletű vegyületek előállítása esetén - ahol R^1 és R^2 jelentése a fent megadott - valamely /IV/ általános képletű fenil-cián-ecetsavamid-származékot - mely képletben R^1 és R^2 jelentése a fent megadott - alkilezünk.

A találmányunk tárgyát képező a/ eljárást többféleképpen végezhetjük el. Eljárhatunk oly módon, hogy X helyén 1-4 szénatomos alkoxycsoportot tartalmazó /II/ általános képletű kiindulási anyagokat alkalmazunk. A reakciót szerves oldószeres közegben végezhetjük el. Reakcióközegként protikus szerves oldószereket - előnyösen alkanolokat, mint pl. metilalkoholt, vagy etilalkoholt; - vagy apoláris kevésbé protikus oldószereket - pl. benzolt vagy toluolt - alkalmazhatunk. A reakciót szobahőmérséklet és a reakcióelegy forráspontja közötti hőmérsékleten vagy hűtés közben 5-10 °C-on végezhetjük el. A reakciót előnyösen szerves katalizátor /pl. piridin/ jelenlétében hajthatjuk végre. A reakcióelegy feldolgozása önmagukban ismert módszerekkel történhet /pl. a reakcióelegy lehűtése, majd szűrése vagy bepárlása útján/. A kiindulási anyagok előállítása az irodalomból ismert módszerekkel történhet benzil-cianid di-alkil-karbonáttal végzett karkalkoxilezése /Org.Synt. Coll.Vol. IV. 461/, majd szükség esetén alkilhalogenidekkel történő al-

kilezés útján.

Eljárhatunk oly módon is, hogy kiindulási anyagként X helyén halogénatomot - előnyösen klóratomot vagy brómatomot - tartalmazó /II/ általános képletű savhalogenideket alkalmazunk. A reakciót szerves oldószeres közegben végezhetjük el. Reakcióközékként apoláris szerves oldószereket /előnyösen kloroformot, diklór-metánt, metilén-kloridot, benzolt vagy homológjait, pl. toluolt/ alkalmazhatunk. A reakciót előnyösen savmegkötőszer jelenlétében végezhetjük el. Savmegkötőszerként a /III/ általános képletű amin feleslege szolgálhat vagy valamely szerves bázist /pl. trietilamint vagy piridint/ vagy szervetlen bázist /pl. nátrium-hidroxidot, nátrium-karbonátot, kálium-hidrogén-karbonátot stb./ adunk a reakcióelegyhez. A reakciót -10°C és a reakcióelegy forráspontja közötti hőmérsékleten végezhetjük el.

A kiindulási anyagok oly módon állíthatók elő, hogy a megfelelő /II/ általános képletű észtert hidrolizáljuk, majd szervetlen savhalogeniddel /pl. foszfor-pentakloriddal/ reagáltatjuk [Bull. Soc. Chim. Fr. /1959/, 16417].

Eljárásunk a/ változatának további fogantatási módja szerint kiindulási anyagként X helyén hidroxilcsoportot tartalmazó /II/ általános képletű vegyületeket alkalmazunk. Ez a reakció - valamint az észteres eljárás - különösen R^1 helyén hidrogénatomot tartalmazó /I/ általános képletű vegyületek előállítására alkalmas; az R^1 helyén hidrogénatomtól eltérő csoportot tartalmazó /I/ általános képletű vegyületek előállítását célszerűen az előzőekben ismertetett savhalogenides módszerrel végezhetjük el.

Az X helyén hidroxilcsoportot tartalmazó /II/ általános képletű vegyületek és a /III/ általános képletű aminok reakcióját előnyösen dehidratálószer jelenlétében végezhetjük el. E célra előnyösen diciklohexil-karbohidimidet alkalmazhatunk.

A b/ eljárás szerint valamely /IV/ általános képletű vegyületet alkilezünk. Az alkilezést önmagukban ismert módszerekkel /J. Am. Chem. Soc. 47, 875; J. Org. Chem. 26 4868; J. Org. Chem. 28, 504./ végezhetjük el. Alkilezőszerként előnyösen a megfelelő alkil-halogenideket /pl. metil-jodid, metil-klorid, etil-klorid, etil-bromid, stb./ vagy dialkil-szulfátokat /pl. dietil-szulfát/ alkalmazhatunk. Előnyösen járhatunk el oly módon, hogy a /IV/ általános képletű vegyületet előbb alkálifém-származékává alakítjuk; ezt a reakciót a megfelelő alkálifém-alkohollal alkoholos közegben /pl. nátrium-etiláttal etanolban/ végezhetjük el. A kapott alkálifém-származékot a reakcióelegyből történő izolálása nélkül in situ reagáltathatjuk a megfelelő alkil-halogeniddel vagy dialkil-szulfáttal.

Az /I/ általános képletű vegyületek növényi növekedést serkentő hatását az alábbi tesztekkel igazoljuk:

1. számú kísérlet: a vizsgált készítmény homokba történő bevitele laboratóriumi körülmények között.

Üveg Petricsészébe kétszer mosott folyami homokot adagolunk. A bemért homokot ezután a hatóanyag 10 ml acetonnal képezett, 0,1-10 % hatóanyagtartalmú oldatával vagy szuszpenziójával összekeverjük, majd az oldószer elpárologtatása után megkezdjük a vetést. Az egyes Petricsészékbe kukoricából 20 szemet, napraforgóból 20 szemet és paradicsomból 40 szemet vetünk el. A teszt vegyületet 3 koncentrációban /0,1, 1 és 10 kg/hektár/ 4 ismétlésben vizsgáljuk. A hőmérséklet a vizsgálat ideje alatt átlagosan

22 °C. Meghatározzuk a csirázási százalékot a nyolcadik napon és a növények magasságát a 15. napon. Az eredményeket az I.sz. Táblázat tartalmazza.

2. számú kísérlet: Üvegházi vizsgálat talajon.

A Petricsészékbe 50-50 g humuszos erdőtalajt mérünk be, majd 1 m²-es keretbe helyezzük a tenyészedenyeket és a hatóanyag 39. példa szerinti WP formájából készült 100 ml permetlével egyenletesen permetezzük az 1 m²-es területet. A permetlé 1 kg/ha, 3 kg/ha illetve 5 kg/ha dózisú hatóanyagot tartalmaz 1000 liter permetlében /azaz 0,1, 0,3 és 0,5 g hatóanyagot juttatunk ki 100 ml permetlében 1 m²-re/. Ezután a teszt növények magjait /kukorica, szója, paradicsom, napraforgó/ elvetjük, majd kezeletlen talajjal takarjuk.

A Petricsészékbe 24 ml desztillált vizet mérünk be, majd az edényeket a csiranövények megjelenéséig lezárjuk. A talaj nedvességtartalma a kísérlet ideje alatt 30 %. Hőmérséklet 21 °C. Az értékelést /növények magasságának megmérése, csirázási százalék és szárazsúly meghatározása/ a 21. napon végezzük el. Az eredményeket 5 kísérlet átlagaként adjuk meg. Az eredményeket a II.-X. táblázatban foglaljuk össze.

A táblázatokban szereplő szám adatok a kezeletlen kontrollnál mért értékekre vonatkoznak, az alábbi skála szerint:

- 5 = kezeletlen kontrollhoz viszonyítva 10 %-kal nagyobb hatás;
- 4 = kezeletlen kontrollhoz viszonyítva 0,1-10 %-kal nagyobb hatás;
- 3 = kezeletlen kontrollal azonos hatás;
- 2 = gyenge fitotoxicitás; kezeletlen kontrollhoz viszonyítva legfeljebb 10 %-kal gyengébb növényállomány;
- 1 = kezeletlen kontrollhoz viszonyítva 10-25 %-kal gyengébb növényállomány.

I. sz. táblázat

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsgálat iránya	Dózis kg/ha		
					0,1	1.	10
			kukorica	csirázási %	4	3	2
				magasság a kont- roll %-ban	4	5	2
etil	n-propil	hidrogén	napraforgó	csirázási %	4	4	2
				magasság a kont- roll %-ában	4	5	2
			paradicsom	csirázási %	4	4	2
				magasság a kont- roll %-ában	4	5	2

II. sz. táblázat

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód.	Vizsg. iránya	Dózis kg/ha	
						1	2
etil izopropil hidrogén kukorica			Preem.	Csírázási %		4	2
				Magasság a kontroll %-ában		2	4
				Szárazsúly a kontroll %-ában		4	3
			Poszt.	Csírázási %		5	4
				Magasság a kontroll %-ában		4	4
				Szárazsúly a kontroll %-ában		5	5
napraforgó			Preem.	Csírázási %		4	5
				Magasság a kontroll %-ában		5	5
				Szárazsúly a kontroll %-ában		5	5
			Poszt.	Csírázási %		4	2
				Magasság a kontroll %-ában		4	5
				Szárazsúly a kontroll %-ában		5	4

II. sz. táblázat folytatása

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód.	Vizsg. iránya	Dózis kg/ha				
						1	3	5		
etil	izopropil	hidrogén	szója	Preem.	Csírázási %	4	4	4	4	4
					Magasság a kont- roll %-ában	4	4	4	4	4
					Szárazsúly a kontroll %-ában	5	4	4	4	4
				Poszt.					Csírázási %	3
					Magasság a kont- roll %-ában	2	4	4	4	4
					Szárazsúly a kontroll %-ában	2	4	4	2	2

185.876

III.sz. táblázat

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód.	Vizsg. iránya	Dózis kg/ha		
						1	2	5
etil	benzil hidrogén	Kukorica	Preem.		Csirázási %	4	4	4
					Magasság a kont- roll %-ában	4	4	4
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	2	2
			Poszt.		Csirázási %	4	4	2
					Magasság a kont- roll %-ában	4	4	2
					Szárazsúly a kontroll %-ában	5	5	2
	Napraforgó		Preem.		Csirázási %	5	4	4
					Magasság a kont- roll %-ában	5	5	5
					Szárazsúly a kontroll %-ában	5	5	5
			Poszt.		Csirázási %	4	4	2
					Magasság a kont- roll %-ában	4	5	4
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	4	2

III. sz. táblázat folytatása

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód.	Vizsg. iránya	Dózis kg/ha				
						1	3	5		
etil benzil hidrogén Szója				Preem.	Csírázási %	4	4	4		
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4		
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	4	2		
				Poszt.	Csírázási %	2	4	2		
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4		
					Szárazsúly a kontroll %-ában					

IV. sz. táblázat

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód.	Vizsg.iránya	Dózis kg/ha		
						1	3	5
etil n-propil hidrogén		Kukorica	Preem.	Csirázási % Magasság a kont- roll %-ában Szárassúly a kontroll %-ában	4	4	4	
					4	2	2	
					4	2	2	
Poszt.			Csirázási %	5	4	4		
			Magasság a kont- roll %-ában	2	2	2		
			Szárassúly a kontroll %-ában	4	4	4		
Napraforgó			Preem.	Csirázási % Magasság a kont- roll %-ában Szárassúly a kontroll %-ában	5	4	4	
					5	5	5	
					5	5	5	
Poszt.			Csirázási %	3	4	3		
			Magasság a kont- roll %-ában	5	4	5		
			Szárassúly a kont- roll %-ában	4	4	4		

IV. sz. táblázat folytatása

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód.	Vizsg.iránya	Dózis kg/ha				
						1	2	3	4	5
etil n-propil hidrogén		Szója	Preem.		Csirazási %	4		4	4	4
					Magasság a kontroll %-ában	4		4	4	4
					Szárazsúly a kontrol %-ában	4		2	2	4
			Poszt.		Csirazási %	4		4	4	2
					Magasság a kontroll %-ában	4		4	4	4
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4		4	4	4

185.876

V. sz. táblázat

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód	Vizsg.iránya	Dózis kg/ha		
						1	2	5
etil	hexametilen	Kukorica	Preem.	Csirázási %	Magasság a kontroll %-ában Szárzsúly a kontroll %-ában	2	4	2
						4	4	2
						2	4	2
			Poszt.	Csirázási %	Magasság a kontroll %-ában Szárzsúly a kontroll %-ában	4	5	4
						5	4	2
						4	4	5
	Napraforgó		Preem.	Csirázási %	Magasság a kontroll %-ában Szárzsúly a kontroll %-ában	4	4	4
						4	4	4
						4	4	5
			Poszt.	Csirázási %	Magasság a kontroll %-ában Szárzsúly a kontroll %-ában	5	4	4
						5	4	3
						4	3	3

V. sz. táblázat folytatása

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód.	Vizsg.iránya	Dózis kg/ha		
						1	3	5
=====								
etil hexametilen			Szója	Preem.	Csirázási %	4	4	2
					Magasság a			
					kontroll %-ában	4	4	3
					Szárazsúly a			
					kontroll %-ában	5	4	2
=====								
				Poszt.	Csirázási %	4	2	4
					Magasság a			
					kontroll %-ában	4	4	4
					Szárazsúly a			
					kontroll %-ában	4	5	5

185.876

VI. sz. táblázat

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód	Vizsg.iránya	Dózis kg/ha		
						1	3	5
etil	etil	hidrogén	Napraforgó	Preem.	Csirázási %	5	4	5
					Magasság a kontroll %-ában	4	5	5
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	4	5
				Poszt.	Csirázási %	4	2	4
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	2	2
				Preem.	Csirázási %	4	4	4
					Magasság a kontroll %-ában	3	4	2
					Szárazsúly a kontroll %-ában	5	4	2
				Poszt.	Csirázási %	4	4	2
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	3	2

VII. az. táblázat

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód	Vizsg.iránya	Dózis kg/ha				
						1	2	3	4	5
etil metil		hidrogén	Napraforgó	Preem.	Csirázási %	4	4	4	4	4
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4	4	2
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	4	4	4	2
				Poszt.	Csirázási %	3	3	3	4	4
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4	4	4
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	4	4	4	2
					Szója					
				Preem.	Csirázási %	4	4	4	4	4
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4	4	2
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	4	4	4	2
				Poszt.	Csirázási %	4	4	4	4	3
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4	4	4
					Szárazsúly a kontroll %-ában	5	5	5	5	2

VIII. sz. táblázat

185.876

R ₃ etil	R ₁ /a nitrogénatommal/ morfolinó	R ₂ Kukorica	Vizsg.mód	Vizsg. iránya	Dózis kg/ha		
					1	3	5
			Preem.	Csirazási % Magasság a kontroll %-ában Szárzsúly a kontroll %-ában	4	4	4
			Poszt.	Csirazási % Magasság a kontroll %-ában Szárzsúly a kontroll %-ában	4	4	4
					4	3	3
					3	4	4
					5	4	4
			Preem.	Csirazási % Magasság a kontroll %-ában Szárzsúly a kontroll %-ában	4	4	4
			Poszt.	Csirazási % Magasság a kontroll %-ában Szárzsúly a kontroll %-ában	4	4	2
					4	3	4
					4	4	5
					4	4	5

VIII. sz. táblázat folytatása

R ₃ etil	R ₁ /a nitrogénatommal/ morfolino	R ₂ Szója	Tesztnövény	Vizsg.mód	Vizsg.iránya	Dózis kg/ha				
						1	3	5		
				Preem.	Csirazási %	4	4	3		
					Magasság a kontroll %-ában	2	2	2		
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	2	2		
Poszt.						2	4	4		
					Csirazási %	4	3	2		
					Magasság a kontroll %-ában	5	4	2		
					Szárazsúly a kontroll %-ában					

185.876

IX. sz. táblázat

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód	Vizsg.iránya	Dózis kg/ha				
						1	3	4	5	
etil	allil	allil	Napraforgó	Preem.	Csirazási %	3	4	4	4	
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4	3	
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	4	4	5	
					Poszt.	4	4	4	2	
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4	2	
					Szárazsúly a kontroll %-ában	5	4	4	2	
					Poszt.	4	4	4	3	
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4	2	
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	4	4	1	
					Poszt.	2	3	3	2	
					Magasság a kontroll %-ában	4	4	4	4	
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	4	3	1	

X. sz. táblázat

R ₃	R ₁	R ₂	Tesztnövény	Vizsg.mód	Vizsg. iránya	Dózis kg/ha	
						1	2
=====							
etil	metil	metil	Napraforgó	Preem.	Csirázási %	3	4
					Magasság a kontroll %-ában	2	2
					Szárazsúly a kontroll %-ában	2	5
=====							
				Poszt.	Csirázási %	4	2
					Magasság a kontroll %-ában	2	2
					Szárazsúly a kontroll %-ában	4	4
=====							
			Szója	Preem.	Csirázási %	3	2
					Magasság a kontroll %-ában	4	3
					Szárazsúly a kontroll %-ában	1	1
=====							
				Poszt.	Csirázási %	1	2
					Magasság a kontroll %-ában	2	3
					Szárazsúly a kontroll %-ában	1	1
=====							
Preem. = pre-emergens							
Poszt. = poszt-emergens							

Üvegházi vagy fólia sátor alatt hajtatott körülmények között meghatározzuk a hatóanyag aktivitását paradicsomon, kerti föld talajon, 2 m²-es parcella méretben, négyszeres ismétléssel, pre-emergens kezeléssel. Hatóanyagként a 15. példa szerinti vegyületet alkalmazzuk, amelyből a 40. példa szerinti eljárással 0,002 súly% hatóanyag-tartalmú permetlevet készítünk. A kapott eredményeket a XI. Táblázatban foglaljuk össze.

XI. Táblázat

Permetlé mennyisége	Termés, a kezeletlen kontroll %-ában
0,1 l/ha	112
0,5 l/ha	128
kezeletlen kontroll	100

A fenti adatokból kitűnik, hogy a 0,002 % hatóanyag-tartalmú permetléből 0,1 l/ha mennyiséget felhasználva jelentős terméshezam-növekedés érhető el.

Vizsgáltuk a teszt-vegyületeknek az alapvető élettani folyamatokra kifejtett hatását. A kísérletek szerint a találmány szerinti hatóanyagok a növényekben előforduló citokininhez hasonló hatást mutatnak. Ezt bizonyítják a radioaktív CO₂ fixálási és radioaktív aminosav beépülési tesztek eredményei, amelyekből kitűnik, hogy a találmány szerinti készítmények fokozzák a növényi asszimilációt és ezen keresztül a többlet zöldtömeget vagy termést.

A teszt-vegyületeket 80 WP formára alakítjuk. A hatóanyagot 1-20 mikronos szemcseméretre őröljük, majd 10 % nátrium-metil-oleid-tauriddal és 10 % diszpergálószerrel /lignin-szulfonát/ homogenizáljuk. Az ily módon elkészített WP formából szokásos módon vizes hígítással készítünk permetlevet.

Az alábbi tesztvegyületeket alkalmazzuk:

- A-vegyület = 2-fenil-2-etil-2-ciano-acetamid /jelen bejelentés 2. példa/
 B-vegyület = 2-ciano-2-etil-2-fenil-ecetsav-morfolid /jelen bejelentés 3. példa/
 C-vegyület = 3,4-difenil-4-ciano-butánsav-etil-észter /4,313.754 sz. USA szabadalom 1. példa/
 D-vegyület = 2-izociano-propionsav-benzil-amid /4,261.731 sz. USA szabadalom 9. példa/

A vizsgálati módszereket az alábbiakban ismertetjük:

1./ ¹⁴CO₂ fixálás

A növényi szegmenseket /bab korong ill. kukorica levél/ 24^h keresztül usztatjuk a vizsgált vegyület 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 ppm koncentrációjú oldatán, majd a fixáló rendszerben kb. 10 mg 57 mCi/mg aktivitású BaCO₃-ból felszabadított ¹⁴CO₂ atmoszférában 1 órán át állandó megvilágítás mellett

fixáljuk. A növény asszimilációját ezután folyékony nitrogénnel leállítjuk és 80-90 °C-on szárítjuk, majd homogenizálás után 5 párhuzamos méréssel Tricium-Carbon aktivitás mérő /égető rend-

szer, mérés gázfázisban/ meghatározzuk. A táblázatban szereplő értékek az 5 mérés átlagai.

2./ Aminosav beépülés

A növényeket a vizsgált szerek fenti koncentrációjú oldatán 24h-ig, majd glicin-1- ^{14}C 2mCi/ml aktivitású oldatán 3h-ig usztatjuk. Cseppfolyós levegővel elporitjuk és extrakciós eljárással /10 % TCA, 80 % alkohol, éter, közte centrifugálás 10000 g-vel/ a fehérjét kinyerjük. A maradékot 6N NH_4OH -ban oldjuk 6 órán keresztül, 25 ml-re feltöltve ebből végezzük az aktivitás mérést folyadék szcintillációs módszerrel 5 párhuzamos mérést. Ezek átlagai szerepelnek a táblázatokban.

A kapott eredményeket az alábbi táblázatokban ismertetjük:

XII. Táblázat

Kukoricán mért eredmények

Teszt- vegyület	Dózis /ppm/	$^{14}\text{CO}_2$ fixálás		Aminosav beépülés	
		Aktivitás dpm/mg	%	Aktivitás dpm/mg	%
O	O	9,075	100	996	100
A	20	9,897	108,76	1,302	130,7
	50	13,343	147,03	1,498	150,4
	100	13,118	144,55	1,287	129,2
	200	11,672	128,51	1,207	121,2
C	20	9,089	100,15	1,007	101,1
	100	9,085	100,10	1,007	101,1
	200	9,163	100,97	1,014	101,8

XIII. Táblázat
Babon mért eredmények

Teszt- vegyület	Dózis /ppm/	$^{14}\text{CO}_2$	fixálás	Aminosav beépülés	
		Aktivitás /kBq/g	%	Aktivitás kBq/g	%
O	0	822,52	100	22,68	100
B	100	877,03	105,98	26,01	114,67
	500	1,102,55	133,23	31,84	140,37
	1000	1,134,89	137,14	32,67	144,03
D	100	838,78	101,3	23,09	101,78
	500	820,01	101,0	23,07	101,60
	1000	827,50	100,0	22,64	100

A fenti adatokból kitűnik, hogy az /I/ általános képletű hatóanyagokat tartalmazó készítmények katalizálják a tápanyagfelvételt a fotoszintézis és az aminosavbeépülés aktivitásának növekedésén keresztül.

Ezzel szemben a két USA szabadalmi leírás szerinti vegyületeket tartalmazó készítmények hatástalannak bizonyultak ennél a tesztnél. Az összehasonlító kísérletek tehát e vegyületek hasonló szerkezetű ismert származékokhoz képest előre nem látható többlethatást mutatnak.

Eljárásunk további részleteit az alábbi példákban ismertetjük anélkül, hogy találmányunkat a példákra korlátoznánk:

1. példa

2-ciano-2-fenil-ecetsav-metil-észter 10 %-os benzolos oldatát jeges hűtés mellett ammóniával telítjük. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 2 órán át állni hagyjuk, majd szűrjük. Az így módon nyert 2-ciano-2-fenil-ecetsav-amid kitermelése 75 %. Op.: 148,5-150 °C.

2. példa

2-ciano-2-etil-2-fenil-ecetsav-etil-észter 10 %-os etil-alkoholos oldatát hűtés közben ammóniával telítjük. A reakcióelegyet 96 órán keresztül 5 °C-on állni hagyjuk, majd a fölös mennyiségű ammóniát és az etil-alkoholt eltávolítjuk. A kívánt 2-ciano-2-etil-2-fenil-ecetsav-amidot szűréssel izoláljuk. Kitermelés 80 %. Op.: 116,5-117 °C.

3. példa

8,7 g /0,1 mól/ morfolint 20 ml vízmentes dietil-éterben oldunk. Az oldathoz jég-hűtés közben 10 °C alatti hőmérsékleten 10,5 g /0,05 mól/ 2-etil-2-fenil-ciánecetsav-klorid 20 ml vízmentes dietil-éterrel képezett oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet 30 percen át visszafolyatós hűtő alkalmazása mellett forraljuk, majd lehűtjük és vízzel mossuk. A szerves fá-

zist egymás után 5 %-os vizes nátrium-karbonát-oldattal, 2-n-sósavval, és vízzel mossuk, majd magnézium-szulfát felett szárítjuk és bepároljuk. 11,4 g 2-ciano-2-etil-2-fenil-ecetsav-morfolidot kapunk, kitermelés 89 %. Op.: 88-90 °C.

4. példa

3 g n-propil-amin és 4 g piridin 20 ml vízmentes benzollal képezett oldatához hűtés közben 20-30 °C-on 11 g 2-ciano-2-etil-2-fenil-ecetsav-bromidot csepegtetünk. A reakcióelegyet 30 percen át visszafolyatós hűtő alkalmazása mellett forraljuk, majd a 3. példában leírt módon feldolgozzuk. 7,9 g /68,3 %/ N-n-propil-/2-ciano-2-etil-2-fenil/-ecetsav-amidot kapunk. Op.: 55-56 °C.

5. példa

10,5 g /0,05 mól/ 2-ciano-2-etil-2-fenil-ecetsav-kloridot 50 ml diklór-metánban oldunk és az oldatot 5 °C-ra hűtjük. Ezután 9,7 g /0,01 mól/ diallil-amint adunk hozzá, miközben a hőmérsékletet 10 °C alatt tartjuk. A reakcióelegyet 2 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd vízzel mossuk, vízmentes magnézium-szulfát felett szárítjuk és az oldószert eltávolítjuk. 8,79 g /65,5 %/ N,N-diallil-/2-ciano-2-etil-2-fenil/-ecetsav-amidot kapunk. Op.: 33-35 °C.

6. példa

4,4 g /0,05 mól/ morfolint 50 ml metilén-kloridban oldunk, majd 20 ml 20 %-os nátrium-hidroxid-oldatot adunk hozzá. Az elegyet sós jéggel -10 °C alatti hőmérsékletre hűtjük, majd erőteljes keverés közben részletekben 10,5 g /0,05 mól/ 2-ciano-2-etil-2-fenil-ecetsav-kloridot adunk hozzá. A reakcióelegyet 0 °C-on 1 órán át keverjük, majd a fázisokat szétválasztjuk, a szerves réteget híg sósavval kétszer mossuk, vízmentes magnézium-szulfát és kálium-karbonát keveréke felett szárítjuk és az oldószert eltávolítjuk. 10,3 g /81 %/ 2-ciano-2-etil-2-fenil-ecetsav-morfolidot kapunk. Op.: 87-89,5 °C.

7. példa

9,75 g /0,05 mól/ 2-ciano-2-fenil-2-metil-ecetsav-klorid 20 ml acetonnal képezett oldatát 5 °C-ra hűtjük, majd 5 g /0,05 mól/ ciklohexil-amin és 5,2 g trietil-amin 10 ml acetonnal készített elegyét adjuk hozzá 10 °C alatti hőmérsékleten. A reakcióelegyet jeges vízbe öntjük, a kiváló szilárd terméket szűrjük és vákuumban szárítjuk. 12,12 g N-ciklohexil-/2-ciano-2-fenil-2-metil/-ecetsav-amidot kapunk. Op.: 76-78 °C.

8. példa

0,05 mól 2-ciano-2-fenil-ecetsav-metil-észter 100 ml toluollal készített oldatához 1 ml piridint adunk, majd a képződő elegyhez forrási hőmérsékleten 0,05 mól anilin 50 ml toluollal képezett oldatát adagoljuk, oly módon, hogy a képződő alkoholt azeotrop desztillációval eltávolítjuk. A reakcióelegyből 3 órás reakcióidő elteltével a 2-ciano-2-fenil-ecetsav-anilid kikristályosítható. Op.: 134-136 °C. Kitermelés 9,3 g /79 %/.

9. példa

23 g vízmentes etil-alkoholból és 2,3 g /0,1 mól/ fémnát-

riumból nátrium-etilát-oldatot készítünk, melyhez 50 °C-on előbb 23,6 g 2-ciano-2-fenil-ecetsav-anilid alkoholos oldatát, majd 12 g /0,11 mól/ etil-bromidot adunk. A csapadékos oldatot visszafolyatós hűtő alkalmazása mellett addig forraljuk, míg a pH kb. 7 lesz /kb. 2 óra/. Az etil-alkohol nagyrészenek eltávolítása után az elegyhez annyi jeges vizet adunk, hogy a nátrium-bromid feloldódjék, ezután 2x100 ml benzollal extraháljuk, az egyesített benzolos oldatokat hideg 20 %-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal és sósavval mossuk, vízmentes magnézium-szulfát és kálium-karbonát keverékével szárítjuk és bepároljuk. 17,1 g /65 %/ 2-ciano-2-etil-2-fenil-ecetsav-anilidet kapunk. Op.: 110,4–112,4 °C /etil-alkohol-vizelegyből/.

10.-36. példa

Az előző példákban ismertetett eljárással analóg módon a XIV. táblázatban felsorolt /I/ általános képletű vegyületeket állítjuk elő. A példákban a vegyületek azonosítása alkalmas fizikai állandóit és elemi analízis-adatait is feltüntettük. A 10.-14. példa esetében az 1. példa szerinti, a 15.-28. példa esetében a 2. példa szerinti, a 29. és 32.-36. példa esetében a 8. példa szerinti, míg a 30. és 31. példa esetében a 9. példa szerinti eljárást alkalmaztuk. A táblázatban megadott olvadáspont-értékeket Koffler-típusú olvadáspontmérő készülékkel határoztuk meg.

XIV. táblázat

Példa	R ₃	R ₁	R ₂	Op /°C/	Számított C, H, N	Mért C, H, N
10.	hidrogén	hidrogén	hidrogén	148,5-150	C 67,49 H 5,03 N 17,49	67,26 5,10 17,49
11.	metil	hidrogén	hidrogén	108,5-109,5	C 68,94 H 5,78 N 16,08	69,72 6,00 16,24
12.	metil	etil	hidrogén	41,5-54	C 71,26 H 6,98 N 13,85	71,38 7,14 13,46
13.	metil	izopropil	hidrogén	58-64	C 72,19 H 17,46 N 12,95	72,21 7,47 13,05
14.	metil	3-oxa-pentilén		68,5-78	C 68,83 H 6,60 N 11,47	69,38 6,74 11,36
15.	etil	hidrogén	hidrogén	116,5-117,5	C 70,1 H 6,42 N 14,88	69,90 6,89 15,20

XIV. táblázat folytatása

Példa	R ₃	R ₁	R ₂	Op/°C/	Számított C, H, N	Mért C, H, N
16.	etil	metil	hidrogén	66,5-70	C 71,26 H 6,98 N 13,85	71,58 7,04 13,62
17.	etil	etil	hidrogén	44,5-49	C 72,19 H 7,46 N 12,95	72,34 7,55 13,05
18.	etil	n-propil	hidrogén	57-60	C 72,69 H 8,28 N 12,11	73,63 8,26 12,51
19.	etil	izopropil	hidrogén	56,5-61	C 72,69 H 8,28 N 12,11	73,57 8,08 12,02
20.	etil	tercier butil	hidrogén	38,5-42	C 73,73 H 8,25 N 11,47	73,97 8,33 11,37
21.	etil	1,1-dimetil- propinil	hidrogén	76,5-79	C 75,56 H 7,13 N 11,01	76,05 7,35 11,03

XIV. táblázat folytatása

Példa	R ₃	R ₁	R ₂	Op./°C/	Számított C, H, N	Mért C, H, N
22.	etil	benzil	hidrogén	71,5-79	C 77,67 H 6,52 N 10,06	78,12 6,13 10,02
23.	etil	ciklohexil	hidrogén	75-77,2	C 75,52 H 8,2 N 10,36	76,46 8,41 10,21
24.	etil	metil	metil	28,5-42	C 72,2 H 7,46 N 12,94	72,63 7,67 12,61
25.	etil	n-propil	n-propil	35,5-41,5	C 74,96 H 8,88 N 10,28	75,19 9,07 10,25
26.	etil	allil	allil	25-37	C 76,08 H 7,51 N 10,43	75,93 7,63 10,50
27.	etil	hexametilén		57,5-64,5	C 75,52 H 8,20 N 10,63	75,61 8,30 10,50

XIV. táblázat folytatása

Példa	R ₃	R ₁	R ₂	Op./°C/	Számított C, H, N	Mért / %
28.	etil	3-oxa-pentilén		84,2-91	C 69,74 H 7,03 N 10,84	71,06 7,17 11,16
29.	hidrogén	fenil	hidrogén	134,4-136	C 76,25 H 5,11 N 11,85	77,30 5,56 11,84
30.	etil	fenil	hidrogén	110,4-112,4	C 77,25 H 6,09 N 10,59	77,86 6,33 10,88
31.	izopropil	fenil	hidrogén	130,2-132,8	C 77,66 H 6,54 N 10,06	78,00 6,69 10,32
32.	hidrogén	2-klór- -fenil	hidrogén	114-117	C 66,55 H 4,09 N 10,34 Cl 13,09	66,99 4,38 10,38 13,31
33.	hidrogén	4-klór- -fenil	hidrogén	151,8-153	C 66,55 H 4,09 N 10,34 Cl 13,09	65,81 4,76 9,96 13,48

XIV. táblázat folytatása

Példa	R ₃	R ₁	R ₂	Op./°C/	Számított C, H, N	Mért %/
34.	hidrogén	2,4-diklór- -fenil	hidrogén	152,8-155,4	C 59,04 H 3,30 N 9,18 Cl 23,23	58,46 3,52 8,93 23,57
35.	hidrogén	2,3-diklór- -fenil	hidrogén	150-151,4	C 59,04 H 3,30 N 9,18 Cl 23,23	59,01 3,27 8,79 23,28
36.	hidrogén	3,4-diklór- -fenil	hidrogén	143-145,5	C 59,04 H 3,30 N 9,18 Cl 23,23	58,83 3,46 8,93 23,37

185.876

A következő példákban a találmányunk szerinti növénynövekedést szabályozó készítmények néhány főbb típusának készítését mutatja be:

37. példa

Nedvesíthető por készítése

Az 1-36. példák bármelyike szerinti hatóanyagot légsugármalomban 1-20/u méretre őröljük, majd az őrleményt 3 % Arkopon T-vel /nátrium-oleil-taurid/ és 40 % dolomittal homogenizáljuk. Ily módon 57 % hatóanyagtartalmú nedvesíthető port kapunk, melyből a szokásos módon 0,01-1,0 % hatóanyagtartalmú permetlevet készítünk.

A fenti eljárásnál az Arkopon T-t 1-5 %, míg a dolomitot 20-60 % mennyiségben is alkalmazhatjuk. Töltőanyagként dolomit helyett kaolin vagy diatomaföld is használható.

38. példa

Nedvesíthető por készítése

A 37. példában ismertetett eljárást azzal a változtatással végezzük el, hogy a dolomitot a készítmény összsúlyára vonatkoztatva 30 % mennyiségben alkalmazzuk és a készítményhez 10 % szulfít szennylúgport vagy tejsavóport adunk. Ezekkel az adalékokkal a jobb diszpergálhatóság és poszt-emergens kezelés esetén a növény felületén jobb tapadás érhető el.

39. példa

Nedvesíthető por készítése

Az 1-36. példa bármelyike szerinti hatóanyagot 5 % Arkopon T-vel homogenizáljuk. A kapott, 95 % hatóanyagtartalmú készítményből vizes hígítással 0,01-0,5 %-os permetlé készíthető.

Poszt-emergens kezeléshez előnyösen állíthatunk elő 80 % hatóanyagot, 5 % Arkopon T-t és 15 % tejsavóport tartalmazó nedvesíthető porkészítményeket.

40. példa

Emulgeálható koncentrátum készítése

Az 1-36. példák bármelyike szerint előállított hatóanyagot 3,5-szeres mennyiségű izoforonban oldjuk, majd az oldathoz súlyára számítva 1 % Atlox 3400 B-t és 2 % Atlox 4851 B-t adunk. Az így módon elkészített emulgeálható koncentrátumból vizes hígítással a szokott módon 0,01-1,0 % hatóanyagú permetlevet készítünk. Az Atlox 3400 B nem-ionos és anionos nedvesítőszerkeveréke. Az Atlox 4851 B polioxietilén-tartalmú nem-ionos felületaktív anyag /gyártó cég: Atlas Chemie/.

41. példa

Kolloid szuszpenzió készítése

Az 1-36. példák bármelyike szerint előállított hatóanyagot 1-20/u méretre őröljük, majd a készítmény összsúlyára számítva 45 % őrleményt 45 % szerves oldószerrel /xilol, petróleum, vagy repceolaj/ keverjük össze és 10 % nedvesítőszerrel homogenizáljuk. A kapott, 45 % hatóanyagtartalmú kolloid-szuszenzióból vizes hígítással 0,01-1 % hatóanyagtartalmú permetlevet készítünk.

42. példa

Mikrogranulátum készítése

Az 1-36. példák bármelyike szerinti hatóanyagból a készítmény összsúlyára vonatkoztatva 10 % mennyiséget acetonban oldunk, majd az oldatot 0,8-1 mm szemcseméretű perlitre juttatjuk. Az oldószer elpárolgatása után 10 % hatóanyagot tartalmazó mikrogranulátumot kapunk.

A fenti eljárást oly módon is elvégezhetjük, hogy hordozóként perlit helyett dolomitot, furfurol-korpa granulátumot vagy kokszot alkalmazunk.

43. példa

Filmbevonat készítése

Az 1-36. példák bármelyike szerint előállított, a készítmény összsúlya 0,94 %-ának megfelelő mennyiségű hatóanyagból 10 %-os acetonos oldatot készítünk, majd az oldatot keverés közben 47,24 % aceton, 3,93 % hidroxipropil-cellulóz, 7,87 % poli/etilén-glikol/ és 31,56 % víz elegyéhez adjuk. Az elegyhez kívánt esetben fitotoxicitást nem okozó színezéket is keverhetünk.

A fenti összetételű készítményből vetőmag filmbevonatot készítünk a szokásos drázsírozási eljárásnál használt üstben vagy fluidágyas bevonó készülékben.

A filmbevonat oly módon is elkészíthető, hogy a 37-41. példák szerint előállított nedvesíthető por-, emulgeálható koncentrátum- vagy kolloid szuszpenzió-készítményekből készített permetléhez 1 súly% ultraamilopektin filmképző anyagot adunk, majd a készítményt megfelelő berendezésben a vetőmag felületére juttatjuk; a permetlevet a filmképző hozzáadása előtt vagy után kívánt esetben megfelelő színezőanyaggal színezhetjük.

Szabadalmi igénypontok

1. Növénynövekedést szabályozó készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,002-95 súly% mennyiségben valamely /I/ általános képletű fenil-cián-ecetsavamid-származékot - a képletben

R¹ jelentése hidrogénatom, 1-5 szénatomos alkilcsoport, 2-5 szénatomos alkenilcsoport vagy fenil-/1-3 szénatomos/-alkil-csoport;

R² jelentése hidrogénatom, 1-4 szénatomos alkil- vagy 2-5 szénatomos alkenilcsoport; vagy

R¹ és R² a nitrogénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, morfolino- vagy perhidroazepino-csoportot képeznek;

R³ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport -

és inert, szilárd vagy folyékony hordozóanyagot és adott esetben kationos, anionos vagy nem-ionos felületaktív anyagot - előnyösen dolomitot, szulfitszenyilugport, tejsavóport, perlitet, furfurol-korpa-keveréket, hidroxipropil-cellulózt, poli/etilén-glikol/-t, vizet, xilolt, acetont, petróleumot, repceolajat, ultraamilopektint vagy nátrium-olein-tauridot - tartalmaz.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaz, melyben R¹ jelentése hidrogénatom, 1-3 szénatomos al-

kilcsoport, benzilcsoport vagy allilcsoport; R^2 jelentése hidrogénatom, 1-3 szénatomos alkil- vagy allilcsoport vagy R^1 és R^2 a szomszédos nitrogénatommal együtt perhidroazepinil vagy morfolinocsoportot képeznek és R^2 jelentése 1-3 szénatomos alkilcsoport.

3. A 2. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan /I/ általános képletű vegyületet tartalmaznak, melyekben R^1 jelentése hidrogénatom, metil-, n-propil-, izopropil- vagy benzilcsoport; R^2 jelentése hidrogénatom, metil- vagy allilcsoport vagy R^1 és R^2 a szomszédos nitrogénatommal együtt perhidroazepinil- vagy morfolinocsoportot képeznek és R^2 jelentése etilcsoport.

4. Eljárás az 1. igénypont szerinti készítményekben hatóanyagként részben felhasználható /I/ általános képletű vegyületek előállítására

- a képletben

R^1 jelentése hidrogénatom, 1-5 szénatomos alkil-, 5-7 szénatomos cikloalkil-, 2-5 szénatomos alkenil-, 2-5 szénatomos alkinil-, adott esetben egy vagy két halogénatommal helyettesített fenilcsoport vagy fenil-/1-3 szénatomos/-alkil-csoport;

R^2 jelentése hidrogénatom, 1-5 szénatomos alkil- vagy 2-5 szénatomos alkenilcsoport; vagy

R^1 és R^2 a szomszédos nitrogénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, morfolino-, pirrolidino-, piperidino- vagy perhidroazepino-csoportot képeznek;

R^3 jelentése hidrogénatom vagy 1-5 szénatomos alkilcsoport; - azzal a feltétellel, hogy amennyiben R^2 jelentése hidrogénatom, úgy R^1 hidrogénatomtól, 1-3 szénatomos alkilcsoporttól; fenil-/1-3 szénatomos/-alkil-csoporttól és 3-5 szénatomos alkenilcsoporttól eltérő jelentésű, és azzal a további feltétellel, hogy amennyiben R^2 és R^3 hidrogénatomot jelent, úgy R^1 adott esetben egy vagy két halogénatommal helyettesített fenilcsoporttól eltérő jelentésű - azzal jellemezve, hogy

a/ valamely /II/ általános képletű fenil-cián-ecetsav-származékot - a képletben R^2 jelentése a jelen igénypont tárgyi körében megadott és X jelentése halogénatom, hidroxil- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoport - valamely /III/ általános képletű aminnal - ahol R^1 és R^2 jelentése a jelen igénypont tárgyi körében megadott - reagáltatunk; vagy

b/ R^3 helyén 1-5 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó /I/ általános képletű vegyületek előállítása esetén - ahol R^1 és R^2 jelentése a jelen igénypont tárgyi körében megadott - valamely /IV/ általános képletű fenil-cián-ecetsavamid-származékot - a képletben R^1 és R^2 jelentése a jelen igénypont tárgyi körében megadott - alkilezünk.

5. A 4. igénypont szerinti a/ eljárás, azzal jellemezve, hogy kiindulási anyagként X helyén 1-4 szénatomos alkoxicsoportot tartalmazó /II/ általános képletű vegyületeket - ahol R^2 jelentése a 4. igénypontban megadott - alkalmazunk és a reakciót valamely protikus szerves oldószerben - előnyösen etanolban - vagy apoláris kevésbé protikus szerves oldószerben - előnyösen benzolban - végezzük el.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakciót szerves katalizátor - előnyösen piridin - jelenlétében végezzük el.

7. A 4. igénypont szerinti b/ eljárás, azzal jellemezve, hogy kiindulási anyagként X helyén klóratomot, vagy brómatomot tartalmazó /II/ általános képletű vegyületeket alkalmazunk - ahol R^2 jelentése a 4. igénypontban megadott - és a reakciót valamely apoláris szerves oldószerben - előnyösen kloroformban, benzolban vagy metilén-kloridban vagy dipoláris aprotikus szerves oldószerben - előnyösen acetonban - savmegkötőszer jelenlétében végezzük el.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy savmegkötőszerként a /III/ általános képletű amin feleslegét vagy valamely szerves bázist - előnyösen trietil-amint vagy piridint - vagy szervetlen bázist - előnyösen nátrium-hidroxidot - alkalmazunk.

9. A 4. igénypont szerinti a/ eljárás, azzal jellemezve, hogy kiindulási anyagként X helyén hidroxilcsoportot tartalmazó /II/ általános képletű vegyületet alkalmazunk - ahol R^2 jelentése a fent megadott - és a reakciót dehidratálószer jelenlétében végezzük el.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja, azzal jellemezve, hogy dehidratálószerként diciklohexil-karbodiimidet alkalmazunk.

11. A 4. igénypont szerinti b/ eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkilezést valamely alkil-halogeniddel, vagy dialkil-szulfáttal végezzük el.

1 db rajz

F.k.: Himer Zoltán
Országos Találmányi Hivatal

KÓDEX

