

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG

ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

204 022 B

(21) A bejelentés száma: 3254/86

(22) A bejelentés napja: 1986. 06. 12.

(30) Elsőbbségi adatok:

747 142 1985. 06. 20. US

746 911 1985. 06. 20. US

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 86/01284

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 86/07590

(40) A közzététel napja: 1987. 07. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1991. 11. 28. SZKV 91/ 11

(51) Int. Cl.⁵

C 07 C 33/42

C 07 C 69/63

C 07 C 69/767

C 07 D 271/06

C 07 D 271/10

C 07 D 277/26

C 07 D 285/06

C 07 D 285/12

A 01 N 31/02

A 01 N 37/02

A 01 N 43/78

(72) Feltalálók:

Cullen, Thomas Gerard, Milltown, New Jersey (US)

Martinez, Anthony Joseph, Hamilton, New Jersey (US)

(73) Szabadalmaz:

FMC Corp., Philadelphia, Pennsylvania (US)

(54) Polihalogén-alkén-származékokat tartalmazó nematocid készítmények és eljárás a polihalogén-alkén-származékok előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás (I) általános képletű polihalogén-alkén-származékok előállítására, a képletben

R jelentése (c), (g) képletű csoport vagy két N-atomot és/vagy oxigénatomot, egy N-atmot és egy kénatomot tartalmazó öttagú heterociklusos gyűrű, amely adott esetben helyettesítve lehet halogénatommal, alkil-tio-, alkinil-tio-, halogén-alkenil-tio- vagy fenil-csoporttal-, vagy 3,4,4-trifluor-butenil-oxi-csoport vagy (1) általános képletű csoport, R₂ jelentése 3,4,4-trifluor-3-butenil- vagy nitrocsoporttal helyettesített fenil-metil-csoport,

(2) általános képletű csoport, ahol R³ jelentése alkenil- tio-csoport vagy halogénatommal vagy cianocsoporttal helyettesített alkil-tio-csoport vagy fenil-metil-tio-csoport, amely adott esetben helyettesített vagy alkil-tio-csoport vagy 2-tienil-metil-tio-csoport vagy halogén-alkenil-csoport, vagy fenil-metil-tio-csoport, amely helyettesített lehet, vagy halogén-alkil-tio-csoport vagy aminocsoport, amely helyettesítve lehet,

R jelentése (3) általános képletű csoport, ahol

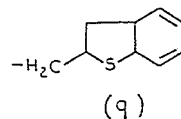
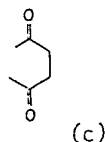
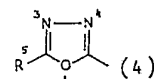
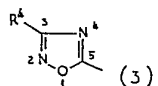
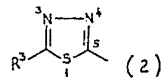
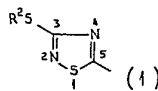
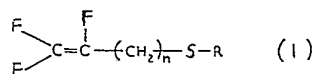
R⁴ jelentése helyettesített fenilcsoport, (4) általános képletű csoport, ahol

R⁵ jelentése alkilcsoport vagy helyettesített fenil- vagy fenil-metil-csoport vagy fenil-(1-4 szénatomos alkil)-csoport vagy 1-16 szénatomos alkilcsoport vagy helyettesített fenil-

csoport vagy helyettesített fenil-(1-3 szénatomos alkil)- csoport, vagy naft-1-il- vagy naft-2-il-csoport vagy 1-3 benzodioxol-5-il-metil-csoport,

R jelentése tiazolilcsoport, n értéke 1 vagy 2.

A találmány kiterjed bizonyos (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó, nematódák elleni készítményekre is.



A találmány tárgya polihalogén-alkén-származékokat tartalmazó nematocid készítmények és eljárás polihalogén-alkén-származékok előállítására.

A találmány szerinti készítmények alkalmazhatók nematódák ellen a talajban és a növényzeten, különösen mezőgazdasági kultúrákban, valamint olyan növénykárosító betegségek leküzdésére, amelyeket teljes egészében vagy részben nematódák okoznak.

A 3 513 172 sz. USA-beli szabadalmi leírás nematocid hatású $F_2C=CFCH_2CH_2R$ általános képletű trifluor-butenil- származékokat ismerteti, amelyeknek képletében R többek között heterociklusos csoportot képviselhet, így 2-tio-4-alkil-tiazolil-csoportot. Ez és más szabadalmak az iparnak és a kormányzatnak azokat az erőfeszítéseit tükrözik, amelyek arra irányulnak, hogy nematódák és nematódák okozta növénybetegségek leküzdésére alkalmas vegyületeket találjanak és hozzanak forgalomba, csökkentve ezáltal azt a jelentős gazdasági veszteséget, amit a nematódák okoznak.

Azt találtuk, hogy a polihalogén-alkén-származékok új csoportja erős nematocid hatással és jó talajmobilitással rendelkezik. Ehhez járul, hogy a vegyületek lehetővé teszik a különböző nematódafélék elszaporodásának féken tartását és néhány esetben szisztematikus hatással rendelkeznek.

A vegyületek féreggűző hatással is rendelkeznek és alkalmasak az állati megbetegedések jelzésére.

A találmány szerinti készítmények hatóanyagként alkalmazott új nematocid hatású vegyületek az (I) általános képletű polihalogén-alkén-származékok, amelyek képletében

R jelentése: a), b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), m), n) képletű csoport vagy 3,4,4-trifluor-3-butenil-oxi-karbonil-metil- csoport vagy

(1) általános képletű csoport, ahol

R² jelentése 3,4,4-trifluor-3-butenil- vagy nitro-csoporttal helyettesített fenil-metil-csoport,

(2) általános képletű csoport, ahol R³ jelentése 2-4 szénatomos alkenil-tio-csoport vagy halogénatommal vagy cianocsoporttal helyettesített 1-4 szénatomos alkil-tio-csoport vagy fenil-metil-tio-csoport, amely a fenilgyűrűn adott esetben halogénatommal vagy nitrocsoporttal helyettesített vagy 1-4 szénatomos alkil-tio-csoport, 2-tienil-metil-tio-csoport,

(3) általános képletű csoport, ahol R⁴ jelentése halogénatommal egyszer helyettesített fenil-vagy fenil-(1-3 szénatomos alkil)-csoport,

(4) általános képletű csoport, ahol R⁵ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített fenilcsoport vagy fenil-metil-csoport, amely adott esetben halogénatommal lehet helyettesítve vagy fenil-(1-4 szénatomos alkil)-csoport,

vagy R jelentése tiazolilcsoport, n értéke 1 vagy 2.

A találmány szerint a vegyületeket általában készítmények formájában alkalmazzuk, melyeket úgy, amint vannak, vagy hígítva használunk. A tipikus készítmények magukban foglalják a hatóanyagot, egy vagy több a mezőgazdaságban elfogadható segédanyaggal, hor-

dozóanyaggal vagy hígítószerrel, előnyösen felületaktív anyaggal és adott esetben más hatóanyaggal együtt. A szilárd készítmény elkészíthető por, nedvesíthető por és granulátum formában, folyadék formájában pedig oldat, diszperzió, szuszpenzió és emulgeálható koncentrátum lehet a készítmény, a helyi rovarfertőzéstől, a rovarkártevő típusától és a környezeti tényezőktől függően változtatva, illetve megválasztva.

Egy tipikus készítmény széles koncentráció-tartományban változtatható, a hatóanyag és más alkotóelemek tekintetében, az alkalmazott hatóanyag, az adalékanyag, hordozóanyag, a kívánt alkalmazási mód és számos egyéb faktorok függvényében, melyek a mezőgazdasági célokra szolgáló készítmények tekintetében jártas szakember előtt jól ismertek.

Ezen faktorok kellő megfontolásával a tipikus készítmény hatóanyaga például 0,3 t%-tól 95 t%-ig, előnyösen 1 t%-tól 90 vagy 95 t%-ban van jelen a készítményben. Hatóanyagon kívül mezőgazdasági szempontból megfelelő hordozókat, hígítószerkeket, segédanyagokat, felületaktív anyagokat és adott esetben más hatóanyagot foglal magában a készítmény. A tipikus készítmény tartalmazhat 0,3-95 t% (előnyösen 1-95 t%) hatóanyagot, 0-30 t% felületaktív anyagot, és 5-99,99 t% (előnyösen 5-99 t%) inert, mezőgazdaságilag alkalmazható hordozót vagy hígítót.

Az alábbiakban példákat adunk meg azokra a készítménytípusokra, melyek a találmány szerinti, hatóanyagként alkalmazható vegyületek felhasználásához számításba jönnek.

Szilárd vagy száraz készítmények

A száraz készítmények a folyadék vagy szilárd hatóanyag és szilárd hordozó keverékei, melyek változó méretű diszkrét részecskéket tartalmaznak. Szilárd vagy száraz kompozíció készíthető por, nedvesíthető por és granulátum formájában, melyeknél az átlagos részecskeméret kb. 5 mikrontól kb. 5000 mikronig terjed. Ezekhez a kompozíciókhoz egy vagy szilárd, vagy száraz hordozót és/vagy hígítószer alkalmazunk az alábbiakban felsoroltak közül.

1. Attapulgitagyag: Hidratált alumínium-magnézium-szilikátként jellemezhető, szabad vízzel vagy anélkül, legkisebb szorpciós kapacitása 35% (tömeg/tömeg).

2. Kaolin- vagy kaolinitagyag: Hidratált alumínium-szilikátként jellemezhető, és dikt, nakrit vagy halloisóit formákat foglal magában, további jellemzője az alacsony kationcserélő képesség.

3. Montmorillonit: Víztartalmú alumínium-szilikát, csillám és pirofilit természetes módosulataiból származik és további csoportosítás szerint duzzadó (nátriumforma) és nem duzzadó (kalciumforma) lehet.

4. Pirofillit (talkum): Víztartalmú magnézium- vagy alumínium-szilikátként jellemezhető, pH-ja semleges-től bázikusig terjed; további jellemzője az alacsonytól a közepesig terjedő szorpciós kapacitás.

5. Diatomit: Oplálos szilícium-dioxid-váz, vizes típusú anyag maradéka, amely diatómaföldet, tripolitot, kavasavagél és fosszilis fluort tartalmaz, jellemzője a

magas (85–93%) szilícium-dioxid-tartalom, és a magas abszorpciós és alacsony adszorpciós képesség.

6. Szilícium-dioxid: Különböző természetes anyagok, melyek jellemzője a magas (98–100%) szilícium-dioxid-tartalom, magas (75–100%) szorpciós kapacitás (szintetikus) vagy alacsony szorpciós kapacitás, hasonlóan a homokhoz.

7. Növényi anyagok: Bármely növényi eredetű anyag, amely alkalmas arra, hogy kívánt méretű részecskékké feldolgozzák, mint például dióhéjlisztek, fa- és cellulózzlisztek, kukoricatorzsa és hasonló.

8. Kalcium-karbonát

A porkészítmények a hatóanyagot szilárd hordozóval együtt tartalmazó, finoman eloszlatott szilárd készítmények. Legtöbb esetben a porkészítmények átlagos részecskemérete kisebb, mint kb. 50 mikron, tipikusan 5–40 mikron, a hatóanyag-tartalom 1–30 tömeg%, az egy vagy több, fenti szilárd hígító vagy hordozó 70–90 tömeg% mennyiségben van a keverékben. Általában a porformát alkalmazzuk, úgy, amint van, vagy más szilárd komponensekkel keverve, általában nem szükséges felületaktív anyag vagy más adalék. Az alábbiak jellegzetes porösszetételek (hatóanyagként a példák szerinti bármelyik hatóanyag alkalmazható, úgy ebben, mint a többi készítménypéldában):

1%-os por (A kompozíció)	% tömeg/tömeg
Hatóanyag-tartalom	1,0
Finomra őrlött szilícium-dioxid	99,0
	100,0

10%-os por (B kompozíció)	% tömeg/tömeg
Hatóanyag-tartalom	10,0
Kaolin	90,0
	100,0

30%-os por (C kompozíció)	% tömeg/tömeg
Hatóanyag-tartalom	30,0
Montmorillonit	30,0
Talkum	40,0
	100,0

A nedvesíthető porok finoman eloszlatott szilárd keverékek, melyek könnyen diszpergálhatók vízben vagy más folyékony hordozókban. A nedvesíthető porok alkalmazhatók száraz porként, vagy vízben vagy egyéb folyadékban diszpergálva. Így a nedvesíthető por lényegében por, vagy porkészítmény, mely felületaktív anyagot is tartalmaz, a szokásos porkészítményben lévő hatóanyagon és szilárd hordozón túlmenően.

Egy nedvesíthető por tipikusan 1–95 tömeg% hatóanyagot, 1–15 tömeg% felületaktív anyagot, és 4–98 tömeg% egy vagy több inert szilárd vagy száraz hordozót vagy hígítószer tartalmaz a fent leírtak közül.

A felületaktív anyagok a következők közül választható:

1. Szulfatált vagy szulfonált zsírsavak észterei vagy sói.

2. Szulfatált vagy szulfonált zsírsavak etilén-oxiddal alkotott kondenzátumainak észterei vagy sói.

3. Különböző gyantákból és zsírsavakból származó aminok sói, azonban nem korlátozva pelmitin- és mirisztinsavra, tallolajra és taurinra.

4. Alkil-aril-szulfonátok – beleértve az alkil-naftalin-szulfonátokat és dialkil-naftalin-szulfonátokat is – sói.

5. Kevert zsír- és gyantasavak etilén-oxiddal alkotott kondenzátumai.

6. Lineáris vagy elágazó láncú glikolok, szekunder alkoholok vagy alkil-aril-alkoholok etilén-oxid kondenzátumai.

7. Lineáris és elágazó láncú glikolok kevert etilén- és propilén-oxid-kondenzátumainak keveréke.

8. Szulfonált naftalin-formaldehid-kondenzátumok sói.

9. Karboxilezett polielektrolitok sói.

10. Polimerizált alkil-naftalin-szulfonsavak sói.

11. Lignin-szulfonát-sók.

12. Zsíralkohol poliglikol-éterek.

13. Az 1., 2., 5., 6. és 7. alatt felsorolt csoportokba tartozó anyagok, amelyek adszorbeálva vannak, valamely, szorptív, vízzel összeférhető hordozón.

14. Szervetlen sók, mint tripolifoszfát és hexametáfoszfát.

15. Ortofoszforsav észterei és sói.

16. Szorbitán zsírsav-észterek.

17. Szorbitán zsírsav-észterével alkotott etilén-oxid-kondenzátumok.

18. Alkilezett alkén mono- és polihidrát-alkoholok.

19. Szulfonált ricinusolaj.

20. Lanolin etilén-oxiddal alkotott kondenzátuma.

21. Kókuszdíó alkanol-amidok.

22. Szulfatált cethalolaj.

23. Lineáris alkil-szulfonátok sói.

24. Tallolaj etoxilátok.

Az alábbiak jellegzetes nedvesíthető porösszetételek:

1%-os por (D kompozíció)	% tömeg/tömeg
Hatóanyag-tartalom	1,0
Nátrium-lignoszulfonát	7,5
Nátrium-laurilszulfát	1,5
Talkum	96,0
	100,0

5%-os por (E kompozíció)	% tömeg/tömeg
Hatóanyag-tartalom	5,0
Nátrium-lignoszulfonát	1,5
Nátrium-alkil-naftalin-szulfonát	1,5
Attaclay	92,0
	100,0

25%-os por (F kompozíció)	% tömeg/tömeg
Hatóanyag-tartalom	25,0
Nátrium-lignoszulfonát	1,5
Nátrium-laurilszulfát	1,5
Montmorillonit	72,0
	100,0

90%-os por (G kompozíció)	% tömeg/tömeg
Hatóanyag-tartalom	90,0
Nátrium-dibutil-naftalin-szulfonát	0,5
Nátrium-lignoszulfonát	3,5
Kaolinagyag	6,0
	100,0

A granulátumok szilárd vagy száraz készítmények, melyekben a hatóanyag egy nagy részecskén vagy abban lereakódva van. A granulátumok átlagos részecske-mérete általában 150 mikrontól 5000 mikronig terjed, közelebből 425 mikrontól 850 mikron. A granulált készítmények általában 1-től 50 tömeg% mennyiségben tartalmaznak hatóanyagot, 1–15 tömeg% egy vagy több, fent leírt felületaktív anyagot, és 50–98 tömeg% egy vagy több, fent leírt inert szilárd vagy száraz hordozót vagy hígítószer.

A granulált készítménynek különböző típusai lehetnek. Az impregnált granulátumoknál a hatóanyagot általában oldatként alkalmazzák az abszorbens hígató- vagy hordozóanyag, mint attapulgit- vagy kaolinagyag, kukoricatorzsa vagy terjedelmesített csillám nagy részecskéihez keverve. A felületi bevonatként készített granulátumoknál a hatóanyag finoman elosztatott formában tapad egy általában nem abszorbeáló részecske felületére vagy a hatóanyagot oldatban viszik fel a hordozó felületére. A hordozó vagy mag lehet vízzeloldható, mint a prillezett trágya vagy karbamid, vagy oldhatatlan, mint pl. homok, márványzúzalék, kukoricatorzsa vagy durva talkum, az előzőekben leírtak szerint. Különösen hasznos granulátum, melynél a nedvesíthető por a homok vagy más oldhatatlan részecskék felületén tapad, úgy, hogy a nedvesítő por diszpergálódik, ha a granulátum nedvességgel érintkezik. A granulátumot por aglomerációjával, nyomással, kockán való áthajtással, vagy granulációs korong alkalmazásával állíthatjuk elő.

Az alábbiak tipikus granulátum-összetételek:

1%-os granulátum (H kompozíció)	% tömeg/tömeg
Hatóanyag-tartalom	1,0
Attapulgit	99,0
	100,0

5%-os granulátum (J kompozíció)	% tömeg/tömeg
Hatóanyag-tartalom	5,0
Attapulgit	95,0
	100,0

A fenti granulátum előállításánál a hatóanyagot illékony oldószerben oldjuk, mint pl. metilén-kloridban, az attapulgitagyag nagy részecskéit az oldattal bevonjuk, majd az oldószert elpárologtatjuk.

Mint már említettük, a granulátum tapadhat a nem abszorbens maganyaghoz. Az alábbiak tipikus összetételek:

5%-os homok-mag granulátum (K kompozíció)	% tömeg/tömeg
75% por alap	6,64
Hatóanyag	75,0
Nátrium-alkil-naftalin-szulfonát	1,0

Nátrium-lignoszulfonát	4,0
Bardenagyag	20,0
Hígító polivinil-acetát	1,75
Szilícium-dioxid (425–850)	91,61
Összesen:	100,0

47,5%-os homok-mag granulátum (L kompozíció)	% tömeg/tömeg
95% por alap	50,0
Hatóanyag	95,0
Nátrium-alkil-naftalin-szulfonát	1,0
Nátrium-lignoszulfonát	4,0
Hígító polivinil-acetát	2,0
kötőanyagként	
Szilícium-dioxid (425–850)	48,0
Összesen:	100,0

Az előző homok-mag granulátum előállításához a hatóanyagot az alappal egyesítjük, az alapot a homokhoz tapasztjuk, az adhézió biztosítására ragasztót, így polivinil-acetátot használunk.

Folyadék- és félfolyadék-készítmények

A folyadékkészítményeknél a hatóanyagot egy vagy több inert folyékony hordozóban vagy hígítószerben oldjuk vagy diszpergáljuk, a hatóanyag-tartalom kb. 0,01–95 tömeg%. Hordozóként a folyadékkészítményekben a következő anyagok alkalmasak:

1. Víz.
2. Kerozintartalmú alifás ásványolaj, finomított, könnyű ásványi olaj és dízelolaj.
3. Aromás ásványi oldószerek, beleértve a kőszénkátrány-frakciókat, melyek xilolt, toluolt, benzoilt tartalmaznak; könnyű, közép és nehéz aromás kőolaj és alkilezett kevert naftének.
4. Alkoholok, mint etanol és izopropil-alkohol.
5. Glikolok alkil-éterei.
6. Észterek, így dibutil-ftalát-, di-2-etil-hexil-ftalát- és etil-acetát-észterek.
7. Ketonok, így ciklohexanon, metil-izobutil-keton, acetón, diacetón és izoforon.
8. Klórozott szénhidrogének, így etilén-diklorid, metilén-klorid, klór-benzol, klórozott toluol és klórozott xilol.
9. Növényi olajok, mint gyapotmag-, szójabab-, fenyő-, szézám- és pálmaolaj.
10. Természetes eredetű vizes oldatok, mint például a szokásos módon előállított természetes cukor előállításából származó folyadék és fermentációs húsleves.

A folyadékok folyékony készítmények, mely körülbelül 0,01–95 tömeg% hatóanyagot és 1–99,99 tömeg% mennyiségben egy vagy több inert folyékony hígítószer vagy hordozót tartalmaznak a fent leírtak közül. Ezek a készítmények alkalmazhatók úgy, amint vannak, vagy még további hígítószer lehet hozzájuk adni.

A szuszpenziók vagy diszperziók (néha áramoltatható készítménynek is nevezik), folyékony készítmények, melyek 0,01–95 tömeg% mennyiségben tartalmaznak hatóanyagot, és 1–99,99 tömeg% inert folyé-

kony hígító- vagy hordozóanyagot, a hatóanyag teljesen vagy részben oldhatatlan az alkalmazott hígító- vagy hordozóanyag alkalmazott koncentrációja mellett. Gyakran megkönnyítjük a szuszpenzió vagy diszperzió képződését 1–30 tömeg% egy vagy több, a fentiekben leírt felületaktív anyag hozzáadásával, önmagában, vagy sűrítő- vagy szuszpendálószerrel együtt. Az oldatok, diszperziók, használhatók úgy, amint vannak vagy folyadék hordozó hozzáadásával tovább hígíthatók alkalmazáskor.

A következők szuszpenziók összetételére nézve adnak példákat.

25%-os olajsuszpenzió (M kompozíció)	tömeg%
Hatóanyag	25,0
Polioxi-etilén-szorbitol-hexaoleát	5,0
Alifás szénhidrogén-olaj	70,0
Összesen:	100,0

1%-os vizes szuszpenzió (N kompozíció)	tömeg%
Hatóanyag	1,0
Poliakrilsav-sűrítőanyag	0,3
Nátrium-alkil-naftalin-szulfonát	1,0
Nátrium-lignoszulfonát	4,0
Polivinil-alkohol-szuszpéndálószer	1,0
Víz	92,7
Összesen:	100,0

20%-os vizes szuszpenzió (P kompozíció)	tömeg%
Hatóanyag	20,0
Poliakrilsav-sűrítőanyag	0,3
Nátrium-alkil-naftalin-szulfonát	1,0
Nátrium-lignoszulfonát	4,0
Polivinil-alkohol-szuszpéndálószer	1,0
Víz	73,7
Összesen:	100,0

40%-os vizes szuszpenzió (Q kompozíció)	tömeg%
Hatóanyag	40,0
Poliakrilsav-sűrítőanyag	0,3
Dodecil-fenol-polietilén-glikol-éter	0,5
Dinátrium-foszfát	1,0
Mononátrium-foszfát	0,5
Polivinil-alkohol	1,0
Víz	56,7
Összesen:	100,0

Az emulgeálható koncentrátumok (EC'k) homogén folyadékkompozíciók, melyeknél az aktív anyagot a folyékony hordozóban oldjuk. A szokásos folyékony hordozó xilol, nehéz aromás kőolaj, izoforon és más nem illékony vagy kismértékben illékony szerves oldószer. Ezt a koncentrátumot felhasználásra vízben vagy más folyékony oldószerben diszpergáljuk emulziót képezve, majd spray formájában szórjuk ki a kezelendő területre. A hatóanyag koncentrációja az EC'k-ben széles határok között változtatható az alkalmazási módnak megfelelően, de általában a hatóanyag-tartalom 0,01–95%. A kompozíció 1–30% felületaktív anyagot és 4–97,99% egy vagy több inert folyékony hordozót tar-

talmaz a fent leírtak közül. A következők tipikus EC kompozíciók.

1%-os emulgeálható koncentrátum % tömeg/tömeg (R kompozíció)	
Hatóanyag	1,0
Anionos kalcium-dodecil-benzolszulfonát	4,2
Nem ionos polietoxilezett nonil-fenol (Mól. súly 450–500)	0,4
10 Nem ionos polietoxilezett nonil-fenol (Mól. súly 1400–1600)	1,1
100%-os polialkilénglikol-éter	0,4
nem ionos paszta	
Xilol	92,9
Összesen:	100,0

5%-os emulgeálható koncentrátum % tömeg/tömeg (S kompozíció)	
Hatóanyag	5,0
20 Anionos kalcium-dodecil-benzolszulfonát	4,2
Nem ionos polietoxilezett nonil-fenol (Mól. súly 450–500)	0,4
Nem ionos polietoxilezett nonil-fenil (Mól. súly 1450–1600)	1,1
25 100%-os polialkilénglikol-éter	0,4
Xilol	88,9
Összesen:	100,0

10%-os emulgeálható koncentrátum % tömeg/tömeg (T kompozíció)	
Hatóanyag	10,0
Alkil-naftalin-szulfonát és polioxi- -etilén-éter keveréke	4,0
Xilol	86,0
35 Összesen:	100,0

50%-os emulgeálható koncentrátum % tömeg/tömeg (U kompozíció)	
Hatóanyag	50,0
40 Alkil-naftalin-szulfonát és polioxi-etilén-éter keveréke	6,0
Epoxidált szójababolaj	1,0
Xilol	43,0
Összesen:	100,0

75%-os emulgeálható koncentrátum % tömeg/tömeg (V kompozíció)	
Hatóanyag	75,0
50 Alkil-naftil-szulfonát és polioxi-etilén-éter keveréke	4,0
Xilol	21,0
Összesen:	100,0

90%-os emulgeálható koncentrátum % tömeg/tömeg	
55 Hatóanyag	90,0
Alkil-naftil-szulfonát és polioxi-etilén-éter keveréke	4,0
Xilol	6,0
Összesen:	100,0

60

Az áramoltatható készítmények az EC készítményekhez hasonlóak, azzal az eltéréssel, hogy hatóanyag folyékony vivőanyagban, rendszerint vízben van szuszpendálva. Ezek a készítmények az EC készítményekhez hasonlóan, kis mennyiségű felületaktív anyagot is tartalmazhatnak, hatóanyag-tartalmuk 0,5–95 t%, leggyakrabban 10–50 tömeg%, a készítmény teljes tömegére vonatkoztatva. Alkalmazás céljára az áramoltatható készítmények vízzel hígíthatók vagy más folyékony hordozóval, és szokásosan spray formájában alkalmazzuk azokat a kezelendő területen.

A következő jellegzetes példákat adjuk a találmány szerinti áramoltatható készítményekre:

46%-os áramoltatható készítmény	% tömeg/tömeg	
(Z kompozíció)		
Hatóanyag	46,00	
Kolloid magnézium-alumínium-szilikát	0,40	
Nátrium-alkil-naftalin-szulfonát	2,00	
Paraformaldehid	0,1	20
Víz	41,42	
Propilénglikol	7,5	
Acetilénés telítetlen alkoholok	2,5	
Xantángyanta	0,8	
Összesen:	100,0	25

45%-os áramoltatható készítmény	% tömeg/tömeg	
(X kompozíció)		
Hatóanyag	45,0	
Víz	48,5	30
Tisztított szmecticagyag	2,0	
Xantángyanta	0,5	
Nátrium-alkil-naftalin-szulfonát	1,0	
Acetilénés telítetlen alkoholok	3,0	
Összesen:	100,0	35

Tipikus nedvesíthető, diszpergáló- és emulgeálhatószerek, melyeket az agrokémiai készítmények tartalmaznak – korlátozó jelleg nélkül – alkil- és alkil-aril-szulfonátok és szulfonátok, valamint ezek nátriumsói; alkil-aril-poliéter-alkoholok; szulfatált nagy szénatomszámú alkoholok; polietilén-oxidok; szulfonált állati és növényi olajok; szulfonált ásványi olajok; több-bázisú alkoholok zsírsav-észtereinek és etilén-oxidnak az addíciós terméke, hosszúszenlancú merkaptánok és etilén-oxidok addíciós terméke. Több, egyéb típusú hasznos felületaktív szer is beszerezhető a kereskedelemről. A felületaktív szereket, ha alkalmazzuk őket, rendszerint 1–15 t% mennyiségben adagoljuk, a kompozíció össztömegére számítva. A készítményt úgy ahogy van vagy hígítva alkalmazhatjuk. A hígítást olyan hígítóanyaggal vagy vivőanyaggal végezzük, amely elősegíti a hatóanyagok diszpergálását. A hatóanyag koncentrációja hígítás után lehet 0,001–50 t% tartományban, célszerűen körülbelül 10 t% körül van.

A találmány kiterjed továbbá olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyekben

R jelentése a), b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), m), n), képletű csoport vagy 3,4,4-trifluor-3-butenil-oxi-karbonil-metil- csoport vagy

(1) általános képletű csoport, ahol R₂ jelentése 3,4,4-trifluor-3-butenil- vagy nitrocsoporttal helyettesített fenil- metil-csoport,

(2) általános képletű csoport, ahol R³ jelentése 2–4 szénatomos alkenil-tio-csoport vagy halogén-atommal vagy cianocsoporttal helyettesített 1–4 szénatomos alkil-tio-csoport vagy fenil-metil-tio-csoport, amely a fenilgyűrűn adott esetben halogénatommal vagy nitrocsoporttal helyettesített vagy 1–4 szénatomos alkil-tio-csoport vagy 2-tienil-metil-tio-csoport vagy halogén-(2–5 szénatomos) alkenil-tio-csoport, vagy fenil-metil-tio-csoport, amely cianocsoporttal vagy 1–4 szénatomos alkoxics csoporttal vagy fenilcsoporttal lehet helyettesítve vagy halogén(1–6 szénatomos alkil-tio)-csoport vagy aminocsoport, amely helyettesítve lehet 1–4 szénatomos alkil-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoporttal vagy fenilcsoporttal, amely halogénatommal egyszerűen helyettesített, jelentése (3) általános képletű csoport, ahol

R⁴ jelentése fenilcsoport, amely egyszerűen helyettesítve lehet halogénatommal, trifluor-metil-csoporttal vagy fenil-(1–3 szénatomos alkil)-csoport,

(4) általános képletű csoport, ahol R⁵ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatommal egyszerűen helyettesített fenil- vagy fenil-metil-csoport vagy fenil-(1–4 szénatomos alkil)-csoport vagy 1–16 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport, amely 1–4 szénatomos alkoxics csoporttal, aminocsoporttal, hidroxilcsoporttal, nitrocsoporttal, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoporttal, (1–4 szénatomos alkil-amino)-karbonil-oxi-csoporttal vagy fenilcsoporttal lehet helyettesítve, vagy naft-1-il vagy naft-2-il-csoport vagy 1–3 benzodioxol-5-il-metil-csoport vagy

R jelentése tiazolilcsoport, n értéke 1 vagy 2.

Az (I) általános képletű vegyületek ismert módszerekkel előállíthatók. Például egy polihaloalként, mint például a 4-bróm-1,1,2-trifluor-1-butént, reagáltatjuk egy merkaptotiazollal (amit tiazol és elemi kén reakciójával állítunk elő) vagy merkaptotiazollal nátrium-etoxidot tartalmazó oldószeres közegben a polihalogén-alkének tiazolil- vagy tio-tiazolil-származékának előállítása céljából.

Az alábbi 1, 2, 8–11 példák mutatják be ezt (A-C) reakcióvázlatok szerinti szintézist az (I) általános képletű vegyületek előállítására.

Más polihalogén-alkének is felhasználhatók más (I) általános képletű vegyületek ismert módon történő előállítására. Például a trifluor-etilént metil-dibromiddal reagáltatva meg lehet a szénlancot hosszabbítani és az 1,3-dibrom-1,1,1-trifluor-propánt azután egy merkaptánnal reagáltatva egy tio-intermediert állíthatunk elő az A reakcióvázlat szerint. Az intermediert azután dehidrohalogénezzük. Katalizátorként benzoil-peroxidot „BP” és 1,8-diaza-biciklo[5.4.0]undec-7-ént „DBU” használunk, amint azt Tarrant és Tandon ismertetik a J. Org. Chem. 34 (4), 864 (1969) cikkben.

A trihalopropén-származékok szintén előállíthatók a Tarrant és Tandon-féle reakcióhoz hasonló módon a C reakcióvázlat szerint.

A többféle halogénnel szubsztituált propén, butén és más alkénszármazékok előállítási módszerei, amelyek az (I) általános képletű vegyületek előállításához is használhatók M. R. Lillyguist doktori disszertációjának téziseiben vannak leírva [University of Florida (1955) 9., 39., 59. és 60. oldalak]. Nyilvánvaló, hogy az (I) általános képletű vegyületek előállításához használható polihalogén-alkének és heterociklikus vagy más vegyületek ismertek és ismert módon előállíthatók.

A következő példák a találmány szerinti vegyületek előállítási módjait ismertetik. A példákban szereplő részek tömegrészt, a százalékok tömegszázalékot jelentenek, a hőmérséklet °C-ban van megadva.

Az 1–4. példák az 1–3. és 9. sorszámú vegyületekre vonatkoznak, amelyek az 1. és 1.b táblázatokban vannak feltüntetve. Az 5–9. példák az 1.a táblázatban szereplő vegyületekre vonatkoznak.

1. példa

2-(3,4,4-Trifluor-3-butenil-tio)-4,5-dihidrotiazol

0,25 g (0,011 mól) fémnátriumból és 30 ml absz. etanolból kevertetés mellett nátrium-etilátot állítunk elő, majd ehhez 1,2 g (0,01 mól) 2-merkaptotiazolint adunk. A reakcióelegyet kevertettük egy órán át és az etanolfölösleget csökkentett nyomáson eltávolítottuk. A maradékot 35 ml metil-etil-etonban feloldottuk és 2 g (0,01 mól) 4-bróm-1,1,2-trifluor-1-butént adtunk hozzá. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertettük négy órán keresztül, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot 50 ml toluolban feloldottuk és háromszor 25 ml vízzel mostuk. A szűrletet csökkentett nyomáson bekoncentráltuk, s így 1,7 g 2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-4,5-dihidrotiazolt kaptunk olaj formájában. Az NMR- és IR-spektrumok igazolták a feltételezett szerkezetet.

2. példa

2-metil-tio-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol

2,0 g (0,012 mól) 2-merkaptó-5-metil-tio-1,3,4-tiadiazol 25 ml desztillált acetonnal készült oldatát kevertetés mellett 0,84 g (0,006 mól) kálium-karbonát és 0,2 g (0,001 mól) kálium-jodid 25 ml desztillált acetonnal készült oldatához adtuk. Folyamatos keverés mellett 2,2 g (0,012 mól) 4-bróm-1,1,2-trifluor-1-butént adtunk hozzá cseppenként. Az adagolás befejeztével a reakcióelegyet refluxáltattuk négy órán át. A reakcióelegyet lehűtöttük, szűrtük és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot feloldottuk dietil-éterben és 5%-os vizes NaOH-oldattal mostuk. A szerves fázist magnézium-szulfát felett szárítottuk és szűrtük. A szűrletet csökkentett nyomáson bepárolva 1,3 g olajszerű 5-metil-tio-2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazolt kaptunk. Az NMR- és IR-spektrumok igazolták a feltételezett szerkezetet.

3. példa

3-klór-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazol

(A) 5,0 g (0,026 mól) dikálium-ciano-imido-ditio-karbonát [előállítható L. S. Wittenbrook és mtsai módszerével J. Org. Chem. 38, 3, 465 (1973)] 19 ml acetonnal készült oldatát és 22 ml vizet kevertetés mellett 0 °C-ra hűtöttünk és cseppenként 4,9 g (0,026 mól) 4-bróm-1,1,2-trifluor-1-butén 10 ml acetonnal készült oldatát adtuk. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet hagytuk szobahőmérsékletre melegedni és 16 órán át kevertettük. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltuk és a maradék szilárd anyagot vákuumkemencében szárítottuk. A száraz szilárd anyagot forró kloroform-etil-acetát-elegyen feloldottuk és szűrtük. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk és a maradék szilárd anyagot vákuumkemencében szárítva 4,4 g kálium-(3,4,4-trifluor-3-butenil)-ciano-imido-ditiokarbonátot kapunk. Az NMR-spektrum a feltételezett szerkezetet igazolta.

(B) 2,0 g (0,008 mól) kálium-(3,4,4-trifluor-3-butenil)-ciano-imido-ditiokarbonát 10 ml kloroformmal készült oldatát kevertetés közben 0 °C-ra hűtöttük és 1,2 g (0,009 mól) szulfuril-kloridot adtunk hozzá cseppenként. Az adagolás befejeződése után a reakcióelegyet egy órán át 0 °C-on tartottuk, majd melegítve 4 órán át refluxoltattuk, s végül szobahőmérsékleten tartottuk. A keverést mindvégig folytattuk a 21 órás periódus alatt. Majd a reakcióelegyet szűrtük és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. A koncentrátumot szilikagélen átengedtük, eluensként dietil-étert használva. Az éteres eluátumot szűrtük és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk míg olajos maradékot kaptunk. Az olajat vákuumkemencében megszáritva 0,9 g 3-klór-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazolt kaptunk. Az NMR- és IR-spektrumok a feltételezett szerkezetet igazolták.

4. példa

3-Bróm-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazol

3 g (0,011 mól) kálium-(3,4,4-trifluor-3-butenil)-ciano-imido-ditiokarbonát [előállítását ld. a 3. példa (A) lépésénél] 25 ml vízzel készült oldatát 0 °C-ra hűtöttük és kevertetés mellett 2,2 g (0,014 mól) brómot adtunk cseppenként nitrogénáramban pozitív gáznyomás mellett. Az adagolás befejezése után a reakcióelegy hőmérsékletét egy órán át 0 °C-on tartottuk, majd hagytuk szobahőmérsékletre melegedni és szobahőmérsékleten 16 órán át kevertettük. A reakcióelegyhez nátrium-tio-szulfátot adtunk, amely azután megoszlott a kloroform és a hozzáadott víz között. A kloroformos fázist elkülönítettük és magnézium-szulfát fölött szárítottuk. Az elegyet szűrtük és csökkentett nyomáson bepároltuk. Az olajos maradékot szilikagélen átengedtük, eluálószerként hexán:dietil-éter 4:1 arányú elegyét használva. Az eluátumot csökkentett nyomáson bepároltuk, s így 1,1 g olajszerű 3-bróm-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazolt kaptunk. Az NMR-spektrum a feltételezett szerkezetet igazolta.

5. példa (25. vegyület)

3,5-Di(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazol

(A) 16,0 g (0,08 mól) dikálium-ciano-imido-ditiokarbonát [előállítását ld. a 3. példa (A) lépésénél] és

2,6 g (0,08 mól) kén 425 ml metanollal készült oldatát 15 percig melegítve refluxoltattuk. A reakcióelegyet hagyjuk lehűlni és csökkentett nyomáson bepárolva szilárd maradékot kaptunk. A szilárd anyagot vákuumban szárítottuk, a kitermelés 18,1 g 3,5-dimerkapto-1,2,4-tiadiazol-dikáliumsó.

(B) 1,0 g (0,004 mól) 3,5-dimerkapto-1,2,4-tiadiazol-dikáliumsó 35 ml metil-etil-ketonnal készült oldathoz kevertetés mellett 1,7 g (0,009 mól) 4-bróm-1,1,2-trifluor-1-butént adtunk. A reakcióelegyet melegítve két órán át refluxoltattuk, azután hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni, ahol további 18 órán át kevertettük. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot 25 ml vízben kevertettük és az elegyet kétszer 25 ml toluollal extraháltuk. A szerves fázist nátrium-szulfáton szárítottuk és szűrtük. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk és így 1,1 g folyadék állapotú 3,5-di(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazolt kaptunk. Az NMR-spektrum a feltételezett szerkezetet igazolta.

6. példa (26. vegyület)

3-(4-Nitro-fenil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazol

(A) 24,7 g (0,109 mól) 3,5-dimerkapto-1,2,4-tiadiazol-dikáliumsó [előállítását ld. az 5. példa (A) lépésénél] 200 ml vízzel készült oldatát kevertetés mellett koncentrált sósavval megsavanyítottuk. Ennek eredményeképpen kapott szilárd anyagot kiszűrtük és így 17,3 g nedves 5-amino-1,2,4-ditiazol-3-tiont kaptunk. Op.: 217–220 °C.

(B) 2,2 g (0,055 mól) nátrium-hidroxid 7 ml vízzel készült oldatát és 20 ml etanolt kevertettünk és 4,0 g (0,027 mól) 5-amino-1,2,4-ditiazol-3-tiont adtunk hozzá részletekben. Mindezek után az 5-amino-intermediér oldatban van. Ehhez 4,7 g (0,027 mól) 4-nitro-fenil-metil-kloridot adtunk cseppenként. Az adagolás befejeztével a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 16 órán át kevertettük. Utána a reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot újra feloldottuk 20 ml vízben, majd kétszer extraháltuk 25–25 ml dietil-éterrel. A vizes fázist koncentrált sósavval megsavanyítottuk, s ez ragadós szilárd anyagot eredményezett. A szilárd anyagot a vizes fázisból kétszer 25 ml etil-acetáttal extraháltuk. Az egyesített extraktumot nátrium-szulfáton szárítottuk és szűrtük. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk és ragadós szilárd anyagot kaptunk. A szilárd anyagot metilén-kloridban újra feloldottuk és szűrtük a kevés oldhatatlan anyag eltávolítására. A szűrletet csökkentett nyomáson betöményítettük, s így 2,8 g szilárd 3-(4-nitro-fenil-metil-tio)-5-merkaptó-1,2,4-tiadiazolt kaptunk. Az NMR-spektrum igazolta a feltételezett szerkezetet.

(C) 0,25 g (0,011 mól) nátriumot 35 ml etanolban kevertettünk és 2,7 g (0,0095 mól) 3-(4-nitro-fenil-metil-tio)-5-merkaptó-1,2,4-tiadiazolt adtunk hozzá. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet szobahőmérsékleten egy órán át kevertettük. Az etanol-oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottuk. A maradékot újra oldottuk 35 ml metil-etil-ketonban és 1,6 g (0,0085 mól) 4-bróm-

1,1,2-trifluor-1-butént adtunk hozzá. Az adagolás befejeztével a reakcióelegyet 16 órán keresztül kevertettük, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot újra feloldottuk 50 ml toluolban és mostuk 25 ml vízzel, majd kétszer 25 ml 5%-os vizes nátrium-hidroxiddal és ismét 25 ml vízzel. A szerves fázist nátrium-szulfát felett szárítottuk és szűrtük. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk és ez maradék olajat eredményezett. A maradék olajat metilén-kloridban feloldottuk és szilikagél-oszlopon átengedtük. Az eluátumot csökkentett nyomáson bepárolva 2,1 g 3-(4-nitro-fenil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazolt kaptunk. Az NMR-spektrum a feltételezett szerkezetet igazolta.

7. példa (29. vegyület)

2-(1-Metil-etil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol

(A) 22,5 g (0,15 mól) 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazol 200 ml tetrahidrofuránnal készült oldatát kevertettük és 21 ml (0,15 mól) trietil-amint adtunk hozzá cseppenként. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 15 percig szobahőmérsékleten kevertettük, majd 28,4 g (0,15 mól) 4-bróm-1,1,2-trifluor-1-butént adtunk hozzá cseppenként. Miután az adagolást befejeztük a reakcióelegyet két órán keresztül melegítettük visszafolyós hűtő alkalmazása mellett. A lehűtött reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltuk. A maradékot 250 ml dietil-éterben kevertettük és kétszer 100 ml vizes 10%-os KOH-oldattal extraháltuk. Az egyesített extraktumot sósav 10%-os vizes oldatával megsavanyítottuk, majd kétszer 100 ml dietil-éterrel extraháltuk. Az egyesített éteres extraktumot nátrium-szulfát felett szárítottuk és szűrtük. A szűrletet csökkentett nyomáson betöményítettük és szárítás után 35,6 g szilárd 2-merkaptó-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazolt kaptunk. Az NMR-spektrum a feltételezett szerkezetet igazolta.

(B) A 6. példa (C) lépésével megegyező módon 1,3 g (0,005 mól) 2-merkaptó-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazolt, 0,5 ml (0,005 mól) 2-jód-propánt, 0,15 g (0,007 mól) nátriumot reagáltattunk 35 ml etanolban és 35 ml metil-etil-ketonban. A reakcióelegyet melegítve 5 órán át refluxoltattuk, ezután 16 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. A kitermelés 2-(1-metil-etil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol 1,3 g folyadék formájában. Az NMR-spektrum a feltételezett szerkezetet igazolta.

8. példa (37. vegyület)

2-(4-klór-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol

(A) 8,1 g (0,048 mól) 4-klór-benzoésav-hidrazid 300 ml trietil-ortoformiát oldatát kevertetés mellett 16 órán keresztül melegítettük refluxoltatás mellett. A trietil-ortoformiát tömegét desztillációval eltávolítottuk és a maradék szilárd anyagot petroléterben kevertetve a kitermelés: 7,7 g 2-(4-klór-fenil)-1,3,4-oxadiazol. Op.: 129 °C. Az NMR-spektrum a feltételezett szerkezetet igazolta.

(B) Nitrogénatmoszférában 17 g (0,084 mól) foszfor-pentaszulfid 100 ml szárított xilollal készült oldatá-

hoz kevertetés közben 7,6 g (0,042 mól) 2-(4-klór-fenil)-1,3,4-oxadiazolt adtunk. Az adagolás befejeződése után a reakcióelegyet 30 órán át melegítettük visszafolyós hűtő alkalmazásával. A reakcióelegyet lehűtöttük és 100 ml vizet adtunk hozzá cseppenként. A keveréket diatómaföldet tartalmazó szűrőrétegen szűrtük a szerves és a vizes fázis elkülönítése céljából. A szerves fázist (a szűrletet) kálium-hidroxid 10%-os vizes oldatával extraháltuk. Az extraktumot sósav 5%-os vizes oldatával megsavanyítottuk, majd dietil-éterrel extraháltuk. Az éteres extraktumot csökkentett nyomáson bepárolva 0,3 g 2-(4-klór-fenil)-5-merkaptó-1,3,4-tiadiazolt kaptunk. Op.: 178 °C.

(C) A 2. példában ismertetett módon 0,3 g (0,0015 mól) 2-(4-klór-fenil)-5-merkaptó-1,3,4-tiadiazolt, 0,4 g (0,002 mól) 4-bróm-1,1,2-trifluor-1-butént, 0,2 g (0,0015 mól) kálium-karbonátot és 0,05 g kálium-jodidot reagáltattunk 9 ml metil-etil-ketonban. A kitermelés 0,1 g 2-(4-klór-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol. Op.: 68–69 °C. Az NMR-spektrum a feltételezett szerkezetnek felelt meg.

9. példa (39. vegyület)

3-(4-Klór-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-oxadiazol

(A) 4,1 g (0,03 mól) 4-klór-benzonitril, 2,1 g (0,03 mól) hidroxil-amin-hidroklorid és 2,1 g (0,015 mól) kálium-karbonát 10 ml vízzel és 100 ml etanollal készült oldatát melegítve 16 órán át refluxoltattuk kevertetés mellett. A reakcióelegyet lehűtöttük és 50 ml vizet adtunk hozzá. Az etanol-oldószer csökkentett nyomáson eltávolítottuk. A koncentrátumot jeges fürdőn lehűtöttük és az ennek eredményeként kiváló szilárd részt kiszűrtük. A szilárd maradékot megszáritva 4,4 g N-hidroxi-imido-4-klór-benzamidot kaptunk. Op.: 122–130 °C.

(B) 4,4 g (0,028 mól) N-hidroxi-imido-4-klór-benzamid 50 ml dietil-éterrel készült oldatát kevertettük és 0,55 ml (0,007 mól) tiofoszfént adtunk hozzá cseppenként. Az adagolás befejeztével a reakcióelegyet 15 percen át szobahőmérsékleten kevertettük, majd melegítettük és egy órán át refluxáltattuk. A reakcióelegyet lehűtöttük és szűréssel összegyűjtöttük a bisz-O,O'-tio-karbonil-(4-klór-N-hidroxi-benzol-karboximid-amidot). A kitermelés 100%-os volt.

(C) 10 g (0,25 mól) nátrium-hidroxid 90 ml vízzel készült oldatához kevertetés közben 5,4 g (0,14 mól) bisz-O,O'-tiokarbonil-(4-klór-N-hidroxi-benzol-karboximid-amidot adtunk. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet melegítettük visszafolyós hűtő alkalmazása mellett egy órán keresztül. A reakcióelegyet lehűtöttük és kétszer 50 ml dietil-éterrel extraháltuk. A vizes fázist koncentrált sósavval megsavanyítottuk. A reakció eredményeképpen kiváló csapadékot szűréssel összegyűjtöttük, vízzel mostuk és szárítottuk. A kitermelés 1,0 g 3-(4-klór-fenil)-5-merkaptó-1,2,4-oxadiazol. Op.: 139–156 °C (bomlik). Az NMR-spektrum a feltételezett szerkezetnek felelt meg.

(D) A 2. példában leírt eljárással analóg módon 0,7 g (0,003 mól) 3-(4-klór-fenil)-5-merkaptó-1,2,4-oxadia-

zolt, 0,6 g (0,003 mól) 4-bróm-1,1,2-trifluor-1-butént, 0,2 g (0,0015 mól) kálium-karbonátot és 0,1 g kálium-jodidot reagáltattunk 40 ml desztillált acetonban. A kitermelés: 0,3 g 3-(4-klór-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-oxadiazol. Op.: 49–52 °C. Az NMR-spektrum megfelelt a feltételezett szerkezetnek.

10. példa (230. vegyület)

2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-tiazol szintézise

Nitrogénatmoszférában 2,0 g (0,024 mól) tiazol 30 ml, száraz tetrahidrofuránnal készült oldatát kevertetés mellett -65 °C-ra hűtöttük és 16 ml 1,55 mólos n-butillítiumot adtunk hozzá cseppenként. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 45 percig kevertettük és 0,8 g (0,024 mól) elemi ként adagoltunk részletekben. A reakcióelegyet további egy órán át kevertettük, a hőmérsékletet -60 °C-ra állítottuk be és 4,5 g (0,024 mól) 4-bróm-1,1,2-trifluor-1-butént adtak hozzá cseppenként. Az adagolás befejeztével a reakcióelegyet három órán keresztül kevertettük és ezalatt az idő alatt az elegy hőmérsékletét hagytuk szobahőmérsékletre emelkedni. Az oldószer csökkentett nyomáson eltávolítottuk. A maradékot dietil-éterben feloldottuk és két részletben mostuk telített vizes nátrium-klorid-oldattal. A szerves fázist magnézium-szulfát felett szárítottuk és szűrtük. A szűrletet csökkentett nyomáson bekonzentráltuk és félszilárd maradékot kaptunk. A félszilárd terméket szilikagél-oszlopon kromatografáltuk és hexán:dietil-éter 1:1 arányú elegyével eluáltuk. A megfelelő frakciókat egyesítettük és csökkentett nyomáson bepároltuk. 0,4 g 2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-tiazolt kaptunk olaj formájában. Az NMR- és IR-spektrumok megfeleltek a feltételezett szerkezetnek.

11. példa (231. vegyület)

2-(2,3,3-trifluor-2-propenil-tio)-tiazol szintézise

(A) Rozsdamentes acélból készült autoklávba betöltöttünk 50 g (0,6 mól) trifluor-etilént, 300 g (1,7 mól) dibrómmetánt és 5 g (0,02 mól) benzoi-peroxidot. A reakcióelegyet kevertetés közben melegítettük és 100 °C-on tartottuk hat órán át, majd -70 °C-ra hűtöttük le. Az autoklávot kinyitottuk és a reakcióelegyet frakcionált desztillációnak vetettük alá. A megfelelő frakciókat egyesítve 1,3-dibrom-1,1,2-trifluor-propánt kaptunk.

(B) Nitrogénatmoszférában 20 g (0,24 mól) tiazol 300 ml száraz tetrahidrofuránnal készült kevertetett oldatát -65 °C-ra hűtöttük és 160 ml (1,55 mólos) n-butillítiumot adtunk hozzá cseppenként. Az adagolás befejeztével a reakcióelegyet 45 percig kevertettük és 0,8 g (0,24 mól) elemi ként adtunk hozzá részletekben. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet egy órán át kevertettük és -60 °C-on 61,4 g (0,24 mól) 1,3-dibrom-1,1,2-trifluor-propánt adtunk hozzá cseppenként. Ezután a reakcióelegyet hagytuk szobahőmérsékletre melegedni és három órán át kevertük ezen a hőmérsékleten. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson koncentráltuk. A maradékot újra feloldottuk dietil-éterben és két részletben mostuk konyhasó vizes oldatával. A szerves fázist magnézium-szulfát felett szárítottuk és szűrtük. A szűrletet csökkentett nyomáson

maradékig bepároltuk. A maradékot oszlopkromatográfiával tisztítva 2-(3-bróm-2,3,3-trifluor-propil-tio)-tiazolt kaptunk.

(C) 2,9 g (0,01 mól) 2-(3-bróm-2,3,3-trifluor-propil-tio)-tiazol és 1,5 g (0,01 mól) 1,8-diaza-biciklo[5.4.0]undec-7-én 40 ml toluóllal készült oldatát kevertetés mellett melegítve refluxoltattuk két órán keresztül. Az oldószert desztillációval eltávolítottuk és a maradékot oszlopkro-

matográfiával tisztítottuk. Így 1,1 g 2-(2,3,3-trifluor-propenil-tio)-tiazolt kaptunk.

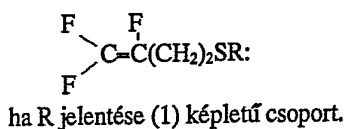
Az 1., 1.a, 1.b és 1.c táblázatokban föltüntettük azokat a vegyületeket, amelyek a fenti példák alapján előállíthatók. Az 1.a és 1.c táblázatokban szerepelnek azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyek szintézis kiindulási anyagaként 4-bróm-1,1,2-trifluor-1-butént alkalmaznak.

1. táblázat

$$\begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{F}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{R} \end{array}$$

A vegyület száma	R	Összegképlet
1.	(a) képletű csoport	$\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_3\text{NS}_2$
2.	(b) képletű csoport	$\text{C}_7\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{S}_3$
8.	(d) képletű csoport	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClF}_3\text{N}_2\text{S}_2$
9.	(e) képletű csoport	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_3\text{N}_2\text{S}_2$
10.	(f) képletű csoport	$\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_3\text{S}_2$
11.	(g) képletű csoport	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{S}_2$
12.	(h) képletű csoport	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{S}_3$
13.	(i) képletű csoport	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_3$
14.	(j) képletű csoport	$\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{S}_3$
15.	(k) képletű csoport	$\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{S}_3$
16.	(m) képletű csoport	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$
17.	(n) képletű csoport	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClF}_3\text{N}_2\text{OS}$
18.	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{F})=\text{CF}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$

1.a táblázat



A vegyület száma	R ²	Összegképlet Op. °C
25.	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_3$ folyadék
26.	4-nitro-fenil-metil	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$ folyadék

ha R jelentése (2) képletű csoport

A vegyület száma	R ³	Összegképlet Op. °C
27.	$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{F}$	$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_4\text{N}_2\text{S}_3$ folyadék
28.	$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$	$\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_3\text{S}_3$ folyadék
29.	$-\text{SC}_3\text{H}_7$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{S}_3$ folyadék

A vegyület száma	R ³	Összegképlet Op. °C
30.	-SCH(CH ₃) ₂	C ₉ H ₁₁ F ₃ N ₂ S ₃ folyadék
31.	-SCH ₂ CH=CH ₂	C ₉ H ₉ F ₃ N ₂ S ₃ folyadék
32.	-SCH ₂ Ø	C ₁₃ H ₁₁ F ₃ N ₂ S ₃ folyadék
33.	-SCH ₂ Ø, 4-bróm	C ₁₃ H ₁₀ BrF ₃ N ₂ S ₃ szilárd op.: 49–51
34.	-SCH ₂ Ø, 2-fluor	C ₁₃ H ₁₀ F ₄ N ₂ S ₃ folyadék
35.	-SCH ₂ Ø, 4-nitro	C ₁₃ H ₁₀ F ₃ N ₃ O ₂ S ₃ folyadék
36.	2-tienil-metil-tio	C ₁₁ H ₉ F ₃ N ₂ S ₄ folyadék
37.	-Ø, 4-klór	C ₁₂ H ₈ ClF ₃ N ₂ S ₂ szilárd op.: 68–69

ha R jelentése (3) képletű csoport

A vegyület száma	R ⁴	Összegképlet Op. °C
38.	-CH ₂ Ø, 4-fluor	C ₁₃ H ₁₀ F ₄ N ₂ OS folyadék
39.	-Ø, 4-klór	C ₁₂ H ₈ ClF ₃ N ₂ OS szilárd op.: 49–52
40.	-Ø, 4-nitro	C ₁₂ H ₈ F ₃ N ₃ O ₃ S szilárd op.: 61–64

ha R jelentése (4) képletű csoport

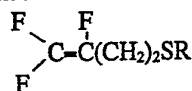
A vegyület száma	R ⁵	Összegképlet Op. °C
41.	-C ₃ H ₇	C ₉ H ₁₁ F ₃ N ₂ OS folyadék
42.	-CH ₂ Ø	C ₁₃ H ₁₁ F ₃ N ₂ OS folyadék
43.	-CH ₂ Ø, 4-klór	C ₁₃ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ OS
44.	-CH ₂ Ø, 2-fluor	C ₁₃ H ₁₀ F ₄ N ₂ OS folyadék
45.	-CH ₂ Ø, 4-fluor	C ₁₃ H ₁₀ F ₄ N ₂ OS folyadék
46.	-CH ₂ Ø, 2,4-difluor	C ₁₃ H ₉ F ₅ N ₂ OS folyadék
47.	-CH ₂ CH ₂ Ø	C ₁₄ H ₁₃ F ₃ N ₂ OS folyadék
48.	-Ø, 3-klór	C ₁₂ H ₈ ClF ₃ N ₂ OS szilárd op.: 55
49.	-Ø, 4-bróm	C ₁₂ H ₈ BrF ₃ N ₂ OS szilárd op.: 58–61
50.	-Ø, 4-fluor	C ₁₂ H ₈ F ₄ N ₂ OS szilárd op.: 56–59

1.b táblázat

Vegyület száma	Név
1.	2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-4,5-dihidro-tiazol
2.	2-metil-tio-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
8.	3-klór-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazol
9.	3-bróm-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazol
10.	2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-tiofén
11.	2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio-metil)-tianaftén
12.	2-(1,1,3,3-tetrametil-butil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazol
13.	2,5-di(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
14.	2-propargil-tio-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
15.	2-ciklopropil-metil-tio-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
16.	2-fenil-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxa-diazol
17.	2-(4-klór-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol
18.	(3,4,4-trifluor-3-butenil)-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)acetát
25.	3,5-di(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazol
26.	3-(4-nitro-fenil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazol
27.	2-(2-fluor-etil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
28.	2-(2-ciano-etil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
29.	2-propil-tio-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
30.	2-(1-metil-etil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
31.	2-(2-propenil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
32.	2-fenil-metil-tio-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
33.	2-(4-bróm-fenil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
34.	2-(2-fluor-fenil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
35.	2-(4-nitro-fenil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
36.	2-(2-tienil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
37.	2-(4-klór-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol
38.	3-(4-fluor-fenil-metil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-oxadiazol
39.	3-(4-klór-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-oxadiazol
40.	3-(4-nitro-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-oxadiazol
41.	2-propil-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol
42.	2-fenil-metil-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol
44.	2-(2-fluor-fenil-metil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol
45.	2-(4-fluor-fenil-metil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol
46.	2-(2,4-difluor-fenil-metil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol
47.	2-(2-fenil-etil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol
48.	2-(3-klór-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol
49.	2-(4-bróm-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol
50.	2-(4-fluor-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol
230.	2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)tiazol
231.	2-(2,3,3-trifluor-2-propenil-tio)tiazol

1.c táblázat

Szubsztituált tiadiazolil/oxadiazolil vegyületek



ha R jelentése (1) képletű csoport

Vegyület száma	R ²	Op. (°C)
51.	fenil-metil	folyadék
52.	4-klór-fenil-metil	folyadék
53.	4-klór-fenil-tio-metil	folyadék

ha R jelentése (2) képletű csoport

Vegyület száma	R ³	Op. (°C)
56.	4-klór-fenil-metil	folyadék
57.	-SCH ₂ CH ₃	folyadék
58.	-SCH ₂ CF ₃	folyadék
59.	-SC ₄ H ₉	folyadék
60.	-SCH(CH ₃)C ₂ H ₅	folyadék
61.	-SCH ₂ CH(CH ₃) ₂	folyadék
62.	-S(CH ₂) ₂ CClFCBrF ₂	folyadék
63.	-S(CH ₂) ₇ CH ₃	folyadék
64.	-S(CH ₂) ₁₀ CH ₃	folyadék
65.	-S(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	folyadék
66.	-SCH(CH ₃)CH=CH ₂	folyadék
67.	-SCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	folyadék
68.	-SCH ₂ CH=CHCH ₃	folyadék
69.	-S(CH ₂) ₃ CH=CH ₂	folyadék
70.	-SCH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	folyadék
71.	-SCH ₂ C(Cl)=CH ₂	folyadék
72.	-SCH ₂ C(Br)=CH ₂	folyadék
73.	-SCH ₂ CH=C(Br) ₂	folyadék
74.	-S(CH ₂) ₂ CH=C(Cl)	szilárd op.: 55
75.	-SCH ₂ C≡N	szilárd op.: 69
76.	-S(CH ₂) ₃ C≡N	folyadék
77.	-S(CH ₂) ₄ C≡N	folyadék
79.	2,4-dimetil-fenoxi-metil	folyadék
80.	3-klór-fenil-metil-tio	folyadék
81.	4-klór-fenil-metil-tio	szilárd op.: 38
82.	3,4-diklór-fenil-metil-tio	folyadék
83.	2,6-diklór-fenil-metil-tio	folyadék
84.	2-bróm-fenil-metil-tio	folyadék
85.	3-bróm-fenil-metil-tio	folyadék
86.	3,5-dibróm-fenil-metil-tio	folyadék
87.	3-fluor-fenil-metil-tio	folyadék
88.	4-fluor-fenil-metil-tio	folyadék
89.	2,4-difluor-fenil-metil-tio	folyadék
90.	2,5-difluor-fenil-metil-tio	folyadék
91.	3,4-difluor-fenil-metil-tio	folyadék
92.	2,6-difluor-fenil-metil-tio	folyadék
93.	2,3,4,5,6-pentafluor-fenil-metil-tio	folyadék
94.	2-klór-6-fluor-fenil-metil-tio	folyadék
95.	2-jód-fenil-metil-tio	folyadék
96.	2-metil-fenil-metil-tio	folyadék
97.	3-metil-fenil-metil-tio	folyadék
98.	2-trifluor-metil-fenil-metil-tio	folyadék
99.	3-trifluor-metil-fenil-metil-tio	folyadék
100.	4-trifluor-metil-fenil-metil-tio	folyadék
101.	3-metoxi-fenil-metil-tio	folyadék
102.	4-metoxi-fenil-metil-tio	szilárd op.: 42–44
103.	4-trifluor-metoxi-fenil-metil-tio	folyadék
104.	2-ciano-fenil-metil-tio	folyadék
105.	3-ciano-fenil-metil-tio	folyadék
106.	4-ciano-fenil-metil-tio	szilárd op.: 51–57
107.	2-nitro-fenil-metil-tio	folyadék
108.	3-nitro-fenil-metil-tio	folyadék
109.	2-klór-4-nitro-fenil-metil-tio	folyadék
110.	4-klór-2-nitro-fenil-metil-tio	folyadék
111.	2-fluor-4-nitro-fenil-metil-tio	folyadék

Vegyület száma	R ³	Op. (°C)
112.	2-metil-3-nitro-fenil-metil-tio	folyadék
113.	2-nitro-5-metil-fenil-metil-tio	folyadék
114.	2-metoxi-5-nitro-fenil-metil-tio	folyadék
115.	3,5-dinitro-fenil-metil-tio	folyadék
116.	4-fenil-fenil-metil-tio	szilárd op.: 62
117.	2-metil-3-fenil-fenil-metil-tio	szilárd
118.	antracin-9-il-metil-tio	folyadék
119.	5-klór-tien-2-il-metil-tio	folyadék
120.	2-metil-tiazol-4-il-metil-tio	folyadék
121.	2,6-diklór-piridin-4-il-metil-tio	folyadék
122.	1,3-benzodioxol-5-il-metil-tio	folyadék
123.	fenil-tio-metil-tio	folyadék
124.	1-fenil-etil-tio	folyadék
125.	2-(4-nitro-fenil)-etil-tio	folyadék
126.	3-fenoxi-propil-tio	folyadék
127.	-N[C(O)CF ₃](C ₂ H ₅)	folyadék
128.	-N[C(O)CH ₃](CH ₃)	folyadék
129.	-N[C(O)CH ₃](4-trifluor-metil-fenil)	szilárd
130.	1,2-bisz(4-klór-fenil)urea	szilárd
131.	-N[C(O)CF ₃](4-metoxi-fenil)	szilárd
132.	4-trifluor-metil-fenil-amino	szilárd
133.	4-metoxi-fenil-amino	szilárd
134.	4-klór-fenil-amino	szilárd
136.	1-(4-trifluor-metil-fenil)-2-(4-klór-fenil)urea	szilárd
137.	1-metil-2-(4-klór-fenil)urea	szilárd op.: 141–2
138.	-N[C(O)CH ₃](4-klór-fenil)	szilárd op.: 84–85
139.	-N[C(O)CH ₃](4-fluor-fenil)	szilárd op.: 96–97
141.	4-nitro-fenil-amino	szilárd
142.	1-etil-2-(4-klór-fenil)urea	szilárd
143.	-N[C(O)CH ₃](4-metoxi-fenil)	szilárd
144.	1-(4-fluor-fenil)-2-(4-klór-fenil)urea	szilárd
145.	-NHC ₂ H ₅	szilárd
146.	4-fluor-fenil-amino	szilárd
147.	-N(CH ₃)(2,4-diklór-fenil-metil-karbonil)	folyadék
149.	4-bróm-fenil-amino	szilárd
151.	-N(C ₂ H ₅)(fenil-metoxi-karbonil)	szilárd
152.	-N[C(O)CH ₃](C ₂ H ₅)	folyadék
153.	bróm-metil-tio	folyadék
154.	-N[C(O)CH ₃](4-bróm-fenil)	szilárd
157.	-S(CH ₂) ₃ CH ₂ Cl	félszilárd
158.	-SCH ₂ Cl	folyadék
159.	-S(CH ₂) ₄ Cl	folyadék
160.	-S(CH ₂) ₂ CH ₂ Cl	folyadék
161.	-S(CH ₂) ₃ CH ₂ Br	szilárd op.: 67–69

ha R jelentése (3) képletű csoport

Vegyület száma	R ⁴	Op. (°C)
162.	4-klór-fenil-metil	folyadék
163.	4-metil-fenil	folyadék
164.	fenil-metil	folyadék
165.	fenil	folyadék
166.	2-klór-fenil	folyadék
167.	3-klór-fenil	szilárd op.: 48–51

Vegyület száma	R ⁴	Op. (°C)
168.	3-trifluor-metil-fenil	szilárd op.: 41–44
169.	4-metoxi-metil-fenil	folyadék
170.	3-nitro-fenil	szilárd op.: 69–71

ha R jelentése (4) képletű csoport

Vegyület száma	R ⁵	Op. (°C)
171.	-CH ₃	folyadék
172.	-C ₂ H ₅	folyadék
173.	-CH(CH ₃) ₂	folyadék
174.	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	folyadék
175.	-C(CH ₃) ₃	folyadék
176.	-(CH ₂) ₄ CH ₃	folyadék
177.	-(CH ₂) ₁₆ CH ₃	szilárd op.: 45
178.	-C=C(CH ₂) ₄ CH ₃	folyadék
179.	-CH ₂ CH(CH ₃)CF ₃	folyadék
180.	2-klór-fenil-metil	folyadék
181.	2-bróm-fenil-metil	folyadék
182.	4-bróm-fenil-metil	szilárd op.: 38–40
183.	2-metil-fenil-metil	folyadék
184.	3-metil-fenil-metil	folyadék
185.	2-bróm-4,5-dimetoxi-fenil-metil	szilárd op.: 54–59
186.	2-nitro-fenil-metil	folyadék
187.	4-nitro-fenil-metil	folyadék
188.	tien-2-il-metil	folyadék
189.	1,4-benzodioxán-6-il-metil	folyadék
190.	1,3-benzodioxol-5-il-metil	szilárd op.: 69–71
192.	1-fenil-etil	folyadék
193.	2-(4-nitro-fenil)-etil	folyadék
194.	2-(4-klór-fenil)-etenil	folyadék
195.	2-(4-bróm-fenil)-etenil	folyadék
196.	2-(2-fluor-fenil)-etenil	folyadék
197.	3-fenil-propil	folyadék
198.	4-fenil-butil	folyadék
199.	4-klór-fenoxi-metil	folyadék
200.	4-metil-fenoxi-metil	folyadék
201.	3-metil-4-klór-fenoxi-metil	folyadék
202.	4-nitro-fenoxi-metil	folyadék
203.	1-(4-klór-fenoxi)-etil	folyadék
204.	1-(4-metil-fenoxi)-etil	folyadék
205.	2-(4-klór-fenil-tio)etil	szilárd op.: 54–59
206.	1-(4-klór-fenoxi)-propil	folyadék
207.	2-klór-fenil	folyadék
208.	2-bróm-fenil	folyadék
209.	2,5-diklór-fenil	folyadék
210.	4-(1-metil-etil)-fenil	folyadék
211.	2-metoxi-fenil	folyadék
212.	3-metoxi-fenil	folyadék
213.	4-metoxi-fenil	folyadék
214.	3,4-dimetoxi-fenil	szilárd op.: 51
215.	4-nitro-fenil	szilárd op.: 94–96
216.	2-amino-fenil	szilárd op.: 57–61
217.	4-hidroxi-fenil	szilárd op.: 96–101
218.	4-acetoxi-fenil	szilárd op.: 63–66

Vegyület száma	R ⁵	Op. (°C)
219.	4-(metil-amino-karbonil-oxi-fenil)	szilárd op.: 108–111
220.	4-fenil-fenil	szilárd op.: 49–52
221.	naft-2-il	szilárd op.: 70–72
222.	naft-1-il	szilárd op.: 68
223.	tien-2-il	folyadék
224.	furan-2-il	folyadék
225.	4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-il	folyadék
226.	2-(4-klór-fenil)-etil	szilárd op.: 43–45
227.	2-(2-klór-fenil)-etil	folyadék
228.	2-(4-fluor-fenil)-etil	folyadék
229.	fenil-metil	folyadék

A találmány szerinti vegyületek felhasználhatók számos növényi és állati megbetegedés leküzdésére. A mezőgazdaságban nematocid szerekként használhatók, különösen növényparazita nematódák és úgynevezett „szabadon élő” nematódák, azaz olyan nematódák, amelyek nem kötődnek egy adott növényhez vagy gazdaszervezethez. Az utóbbira példa a *Caenorhabditis elegans* nematóda. Ez a nematóda baktériumokkal táplálkozik, így pl. *Escherichia coli*val és felhasználható mezőgazdasági és állatgyógyászati nematocid és athelmintikus hatású készítmények vizsgálatánál.

Ha a készítményeket anthelmintikumként az állatgyógyászatban pl. *Acaria lumbricoides* (orsógilisza sertésben) okozta fertőzés kezelésére, a vegyületek beadhatók orálisan, parenterálisan vagy helyi kezeléssel önmagukban vagy gyakrabban gyógyszerileg elfogadható hordozóval együtt, a megfelelő dózissal gondoskodva. Ilyen hordozók lehetnek a víz, zselatin, cukorfélék, keményítők, szerves savak, így például sztearinsav vagy citromsav vagy ezek sói, talkum, növényi zsírok vagy olajok, gumik, glikolok és más segédanyagok, szilárd formák, így tabletták vagy kapszulák és folyadékok (pl. oldatok, szuszpenziók vagy emulziók) előállításához.

A kompozíciók tartalmazhatnak még konzerváló-, stabilizáló-, nedvesítő- vagy emulgelálószerket, puffereket, sókat és más gyógyszereket. A kompozíciók a szokásos módon formálhatók, hatóanyag-tartalmuk 5–95 t%, előnyösen 25–75 t% lehet.

A vegyületek anthelmintikus hatásával, a készítményekkel és a kezeléssel kapcsolatos további információ a témával foglalkozó szakcikkekben és a Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, harmadik kiadás: 5 451–468 „Chemotherapeutics, Anthelmintic” c. fejezeteiben, valamint az ott idézett irodalomban található; továbbá a 3 576 892 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás 3. hasáb 29–56. sorai-ban.

A találmány szerinti vegyületek mezőgazdasági nematocidként való felhasználása esetén a vegyületeket más mezőgazdasági készítményekhez hasonlóan nem önmagukban alkalmazzuk, hanem mezőgazdaságilag elfogadható hordozókkal és különböző, a hatóanyag eloszlásának elősegítéséhez szokásosan alkalmazott

adalékokkal és előnyösen más aktív anyagokkal formáljuk, felismerve, hogy a mérgező anyag formálása és alkalmazásának módja befolyásolhatja az anyag aktivitását.

A jelen készítmények alkalmazhatók például porok vagy folyadékok és az alkalmazásuk függ a nematódafajok és a környezeti tényezők változásától és a fertőzöttség mértékétől. Ennek következtében a vegyületek formálhatók granulátumok, porok, nedvesíthető porok, emulgeálható koncentrátumok, oldatok szuszpenziók, diszperziók és hasonló készítmények formájában.

A szokásos formálásnál a hatóanyag koncentrációja széles határok között változhat a kívánt alkalmazásmódnak megfelelően attól függően, hogy különleges reagenseket vagy adalékokat, hordozókat vagy más hatóanyagokat is felhasználunk-e, illetve hogy a nematódafajok kontrollját akarjuk-e megvalósítani. Ezeket a tényezőket figyelembe véve a szokásos készítmény hatóanyag-tartalma például 0,5 t% és 99,5 t% között lehet. A felületaktív anyag koncentrációja – ha alkalmazzuk a készítmény előállításánál – 1–30 t% lehet.

A porkészítmények a hatóanyag és a finoman eloszlalt szilárd hordozó és/vagy oldószer keveréke lehet. Szilárd hordozóként talkum, természetes anyagok, kieselgühr, pirofillit, kréta, diatómaföld, kalcium-foszfátok, kalcium- és magnézium-karbonátok, kén, mész, lisztek és más szerves és szervesetlen szilárd hordozók. Ezekben a finoman porított készítményekben a részecskeméret 50 mikronnál kisebb. Legtöbb esetben a porkészítmények hatóanyag-tartalma 1–15 t% és adott esetben 130 t% lehet, a kompozíció többi részét mezőgazdaságilag elfogadható közömbös adjuvánsok, hordozók és oldószerek teszik ki.

A találmány szerinti nematocid vegyületek nedvesíthető porokká is formálhatók. Ezek a készítmények nagyon finom részecskékből állnak, amelyek jól diszpergálhatók vízben vagy más folyékony hordozókban. A nedvesíthető por alkalmazható porformában vagy vizes, ill. más oldószeres diszperzióként. A nedvesíthető porok szokásos hordozói a fullerföld, kaolín, agyagok, szilícium-oxidok és más erősen adszorbeáló vagy abszorbeáló szervesetlen oldószerek. A nedvesíthető porok hatóanyag-tartalma a hatóanyag fizikai tulajdonságától és a hordozó abszorbeáló képességétől

függ. Folyadékok és alacsony olvadáspontú szilárd anyagok (op. kisebb 100 °C-nál) alkalmasan formálhatók 5–50 t% tartományban, rendszerint 10–30 t% között. A magas olvadáspontú szilárd anyagokkal (op. nagyobb 100 °C-nál) az 5–95 t% tartományban formálhatók, rendszerint 50–85 t% hatóanyag-tartalommal. A kompozíció további alkotórészei mezőgazdaságilag elfogadható hordozóból vagy oldószerből és kis mennyiségű felületaktív anyagból állnak, s ez utóbbiak megkönnyítik a nedvesedést, a diszperzió és szuszpenzió kialakulását.

A mikrokapszulázott és más kontrollált hatóanyag-kibocsátású formák egyaránt használhatók a találmány szerinti készítmények alkalmazásakor.

Az emulgeálható koncentrátumok (EC'k) homogénizált folyékony kompozíciók, amelyek a hatóanyagot folyékony hordozóban oldva tartalmazzák. A szokásosan alkalmazott folyékony hordozók az alábbiak lehetnek: xilol, nehéz aromás kőolajok, izoforon, és más nem illó, vagy gyengén illó szerves oldószerek. A nematocid szerek alkalmazásakor ezeket a koncentrátumokat vízben vagy más folyadék-hordozóban diszpergáljuk, emulziót képezve és általában spray formájában juttatjuk ki a kezelendő területre. Az emulgeálható koncentrátumok hatóanyag-tartalma a felhasználás módja szerint változhat, de általában 0,5–95 t%, gyakran 10–80 t% lehet és 99,5–5 t% felületaktív anyagot és folyékony hordozót tartalmaz.

A szuszpenziók hasonlóan az EC készítményekhez, azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben a hatóanyag folyadék-hordozóban rendszerint vízben van szuszpendálva.

A szuszpenziós készítményekben az emulziós készítményekhez hasonlóan lehet kis mennyiségű felületaktív anyag és a hatóanyag-tartalom 0,5–95 t% többnyire 10–50 t% lehet. A készítmények alkalmazása előtt vízzel vagy más folyadékkal hígíthatók és szokásos módon kipermetezhetők kezelés céljából.

A szokásos nedvesítő, diszpergáló vagy emulgeáló ágensként ezekben a készítményekben az alábbi anyagok szerepelhetnek: alkil- és alkil-aril-szulfonátok és nátrium- vagy kalciumsóik; alkil-aril-poliéter-alkoholok; szulfatált magasabb rendű alkoholok; polietilén-oxidok; szulfonált állati és növényi olajok; szulfonált ásványolajok; polialkoholok zsírsav-észteri és ezen észterek etilén-oxiddal képzett addíciós termékei; hosszúszerűláncú merkaptánok és etilén-oxid addíciós termékei; és alkil-fenolok, így pl. nonil-fenol etilén-oxiddal képzett addíciós termékei. A formáláshoz alkalmazható számos más felületaktív anyag is kapható a kereskedelembe. A felületaktív anyagok mennyisége – ha szükséges – a nematocid kompozíciókban általában 1–15%-ot tesz ki.

Más alkalmas formálási módok lehetnek pl. az oldatok, a hatóanyag viszonylag nem illékony oldószerezrel, pl. kukoricaolajjal, kerosennel, propilén-glikollal vagy más szerves oldószerezrel készült oldatai. A formálásnak ez a módja különösen alkalmas ULV-eljárás esetén.

A hatóanyag koncentrációja általában 2–0,1 t% tartományba esik ezen oldatok felhasználásánál. A perme-

zető és porozó, valamint az ellenőrzött és lassú hatóanyag-kibocsátású kompozíciók számos variációja használható a találmány szerinti vegyületeknek más ismert kompozíciókhoz való keverésével vagy azokban egyes komponensek helyettesítésével.

A kompozíciók formálhatók és alkalmazhatók más alkalmas hatóanyagokkal együtt, így más nematocid, inszekticid, akaricid, fungicid, növény-növekedést szabályozó, herbicid és műtrágya stb. készítményekkel.

A fent említett vegyületek felhasználásakor a hatóanyag nematódák elleni hatásos mennyiségét kell alkalmaznunk, amelyet itt néha „nematocid mennyiségként” említünk. Az alkalmazás gyakorisága széles határok között változhat attól függően, hogy mely vegyületet, milyen kiszerezési formát és alkalmazási módot választunk, valamint a védendő növény fajtájától, sűrűségétől, az alkalmazott mennyiség 0,5–25 kg/hektár, előnyösen 1–20 kg/hektár lehet.

A találmány szerinti vegyületek rendszerint a talajba bedolgozható készítmények formájában alkalmazhatók, ahova a növényeket vagy a mezőgazdasági terményeket ültették vagy ültetni fogják.

Ez megvalósítható a vegyületek talajba bedolgozásával vagy a készítménynek a növények körzetében való szétszórásával.

Kezelhetjük azt a területet is, ahová majd növényeket ültetünk, vagy a növények gyökérzónáját, illetve azt a sávot, ahova a növényeket ültetni fogjuk.

Nyilvánvaló, hogy ha az utóbbi módszert alkalmazzuk, a nematocid mennyiséget, ami a nematocid szereknek a talajban való koncentrációját jelenti, kell a gyökérzónához juttatni. Erre a célra megfelelő koncentráció 0,1–50 tömegrész találmány szerinti vegyület egy millió tömegrész talajra számítva.

Mindamellet a találmány szempontjából fontos felismerésünk, hogy a találmány szerinti polihalogén-alkénszármazékok egyes képviselői levélen való alkalmazása esetén is hatásosak, azaz a vegyületek szisztematikus nematocidok. Ezt a későbbiekben példával is bemutatjuk.

A következőkben formálási példákat mutatunk be, amelyek a jelen találmányra vonatkoznak. A példákban a százalékok tömegszázalékot jelentenek; a hatóanyag a példák szerinti bármelyik hatóanyag lehet.

1. Porkészítmény

hatóanyag	5%
formálószer alap	95%
96% attaclay	
2% tisztított Na-lignin-szulfonát (100%)	
2% porított nátrium-alkil-naftalin-szulfonát (75%)	

2. Emulgeálható koncentrátumok

A hatóanyag	5,0%
emulgeátor A	4,0%
emulgeátor B	0,4%
emulgeátor C	0,8%
emulgeátor D	1,3%
finomított xilol oldószerez	88,5%

Az emulgeátor A anionos dodecil-benzolszulfonát-kalciumsó. Az emulgeátor B egy nemionos 6 mól etilén-oxid és nonil-fenil kondenzációjával keletkezett termék. Az emulgeátor C 30 mól etilén-oxiddal kondenzált nonil-fenol. Az emulgeátor D nemionos 100%-os polialkilén-glikol-éter paszta.

B hatóanyag	21,3%
emulgeátor A	4,2%
emulgeátor B	0,5%
emulgeátor C	0,9%
emulgeátor D	1,4%
finomított xilol	71,7%

C hatóanyag	5,0%
emulgeátor E	4,0%
emulgeátor F	3,0%
emulgeátor G	3,0%
Dormant spray olaj (nem illékony)	85,0%

Az emulgeátor E olajoldható nemionos polioxietilén-éterek keveréke, amely a kereskedelembe „T Mulz 808 A” márkanéven kapható. Az emulgeátor F nemionos koncentrátum, amely a kereskedelembe „FloMo 200-4” márkanéven kapható. Az emulgeátor G egy komplex szerves foszfát-észter, anionos szabad sav formájában, amely a kereskedelembe „Gafac RE-410” néven kapható.

3. Granulátum

A hatóanyag (technikai)	5,0%
attapulgit hordozó/hígító	95,0%

A hordozó/hígító 20/40 vagy 60/90 méretű, hidratált alumínium-magnézium-szilikát alacsony illékonyságú hígítószerben, amelynek 2% szabad nedvességtartalma van.

B hatóanyag (technikai)	5,0%
kukoricatorzsa-őrlemény (14/40 mesh)	95,0%

C hatóanyag (a fenti 2B szerint emulgeálható koncentrátum formában)	23,5%
attapulgit hordozó/oldószer (a fenti 3A szerint)	76,5%

4. Oldat

hatóanyag	0,3%
aceton	55,9%
víz	43,8%

Biológiai vizsgálatok

A találmány szerinti vegyületek nematocid és antihelmintikus hatását vizsgáltuk az 1. példa szerinti 5 t%-os porkészítményeket (kezdeti és maradék aktivitás) és 2. példa szerinti aceton/víz elegyével készült oldatokat (szisztematikus hatás) felhasználva. A készítményeket a fentiekben ismertettük.

1. Kezdeti gyökércsomó-nematóda elleni hatás

A gyökércsomó-nematóda (*Meloidogyne incognita*) elleni hatást úgy állapítottuk meg, hogy a találmány szerinti készítmény 10–0,078 ppm hatóanyag-mennyiséget nematódákkal fertőzött talajba dolgoztuk be. Paradicsom- és uborkapalántákat ültettünk a nematódával fertőzött talajba. Két héttel a palántázás után a teszt-edények értékelése a növény gyökere károsodásának (a csomók kialakulása) megállapítására a vizsgált vegyület hatásosságát mutatta.

A százalékos hatást, amelyeket a gyökércsomó-index alapján állapítottunk meg, a 2. táblázatban mutatjuk be. A gyökércsomó-indexet számokkal jelöltük, amelyeknek jelentése a következő:

Gyökércsomó-index	Megfigyelés
0	nincsenek duzzanatok – teljes hatás
1	75%-kal kevesebb duzzanat van, mint a kontrollnövényen
2	50%-kal kevesebb duzzanat van, mint a kontrollnövényen
3	25%-kal kevesebb duzzanat van, mint a kontrollnövényen
4	körülbelül azonos a kontrollnövényen – nincs hatás

A százalékos hatás és a gyökércsomó-index közötti összefüggés a következő:

Gyökércsomó-index	Százalékos hatás
0	100
1	75
2	50
3	25
4	0

Ha a gyökércsomó-index 0 és 1 közötti, akkor a fenti összefüggés értelmezése a következő:

Gyökércsomó-index	Százalékos hatás
0,8	80
0,5	90
0,1–0,4	95–99

Az eredmények azt mutatják, hogy a találmány szerinti készítmények nagyon hatásosak a gyökércsomó-nematódák ellen a vizsgált mennyiségekben.

2. Maradék hatás gyökércsomó-nematóda ellen

Megvizsgáltuk a találmány szerinti vegyületek gyökércsomó-nematóda elleni hatását a talajban meghatározott idővel a kezelés után. 5% hatóanyagot tartalmazó porformákat dolgoztunk be a talajba 5–10 ppm mennyiségben. Ezt követően a kezelt talajt hetenként beoltottuk nematóda-inokulummal és a gyökérindexet és a százalékos hatást mértük a talajba ültetett palántához. Nevezetesen a tesztvegyülettel kezelt talajt 7,6 cm

átmérőjű műanyag edényekbe tettük és üvegházban tároltuk. Egy, kettő és négy héttel a kezelés után a szükséges számú edényt megfertőztük a gyökércsomó-nematóda petéivel és lárváival. Egy uborka- vagy paradicsompalántát ültettünk minden edénybe és két héttel a talaj megfertőzése után értékeltük az eredményeket, amelyeket a 3. és a 3.a táblázatban tüntettünk fel. Az adatok azt mutatják, hogy a kezeletlen, de nematódával fertőzött talajba ültetett palántákkal összehasonlítva (amelyeken nem volt látható nematóda elleni hatás) lényeges maradékh hatás volt kimutatható a legtöbb tesztvegyület esetében a vizsgált koncentrációtartományban.

3. Csökevényesítő nematódateszt

A kezelés lényegében azonos a kezdeti gyökércsomó-nematódatesztnél ismertetett azzal az eltéréssel, hogy a készítménnyel kezelt talajban a hatóanyag koncentrációja 2,5–5 ppm volt, továbbá gabonanövényeket

vizsgáltunk és ezeket utólag fertőztük meg nematódalárvákkal és kifejlett példányokkal.

A mintákat a fertőzés után kb. négy héttel értékeltük. Az eredmények (4. és 4.a táblázat) jó hatást mutattak a vizsgált koncentrációban a kezeletlen kontrollhoz képest. A százalékos hatást úgy kaptuk meg, hogy a kezeletlen és kezelt minták átlagos populációs számának különbségét elosztottuk a kezeletlen minta átlagos populációs számával és az eredményt megszoroztuk százszal.

4. Lesion nematódateszt

A kezelés gyakorlatilag megegyezik a 3. pontban leírtakkal, azzal a különbséggel, hogy borsópalántákat használtunk. Az eredmények (5. táblázat) jó hatást mutatnak több vegyület tekintetében, a vizsgált koncentrációtartományban a kezeletlen kontrollhoz képest.

A százalékos hatást a következőképpen számítottuk.

$$\frac{\frac{\text{Populációs szám a kontroll talajban}}{\text{A gyökerek tömege a kezeletlen növényben}} - \frac{\text{Populációs szám a kezelt talajban}}{\text{A gyökerek tömege a kezelt növényben}}}{\frac{\text{Populációs szám a kontroll talajban}}{\text{A gyökerek tömege a kezeletlen növényben}}} \cdot 100$$

5. Ciszta nematódateszt

A kezelés gyakorlatilag megegyezik a 3. pontban leírtakkal, azzal a különbséggel, hogy szójababpalántákat használtunk. A százalékos hatást (6. táblázat) ugyanúgy definiáltuk ebben az esetben is, mint a 3. pontban. Az adatok a találmány szerinti vegyületek többségénél jó hatást mutatnak a vizsgált koncentrációtartományban.

6. Talajmobilitás

A találmány szerinti vegyületek azon képességét, hogy bejussanak a nematódákkal fertőzött talajba és hassanak a nematódák ellen, úgy értékeltük, hogy a tesztvegyületet 5%-os porformában 30 ppm mennyiségben olyan tesztedényekbe juttattuk, amelyekben gyökércsomó-nematódákkal fertőzött talaj volt. Majd ezután a talajt átmostuk 15 cm vízzel (ami egyenértékű 150 mm csapadékkal) olyan két vagy több darabból álló tesztedény sorozatokba, amelyekben kezeletlen, de nematódákkal fertőzött talaj volt. Pontosabban a 8 cm átmérőjű műanyag tesztedények 10 cm³-nyi homokréteget tartalmaztak egy durva szűrőpapírkorongon. A homok fölött az edény megtöltéséhez elegendő talaj volt, amelyet egy másik szűrőpapírkoronggal fedtünk le. Minden tesztvegyülettel kezelt edényt két vagy több olyan edény fölött helyeztünk el, amelyekben kezeletlen, de nematódákkal fertőzött talaj volt és ezek is tartalmazták a homokréteget és a szűrőpapírt. Lassan 150 mm vizet csepegtettünk a felső edénybe. 16–18 órán át engedték, hogy az alatta lévő cseppek felvegyék a fölösleges vizet. Azután minden edényről levettük a felső szűrőpapírt és uborka- vagy paradicsompalántákat ültettünk az edényekbe. A palántákat a palán-

tázás után mintegy két héttel értékeltük és az eredményeket a 7. és 7.a táblázatban tüntettük fel. Az adatok jó talajmozgékonytságot és nematocid hatást mutatnak a vizsgált koncentrációtartományban a kezeletlen redszerekhez képest, amelyekben ilyen hatás nem volt. A gyökércsomó-index és százalékos hatás definícióját lásd a fenti, gyökércsomó-nematódatesztekben.

8. Szisztémikus hatás

A találmány szerinti vegyületek gyökércsomó-nematódaellenes hatását vizsgáltuk. Ebben a tesztben paradicsompalántákat növesztettünk 10,2 cm átmérőjű féber edényekben, amelyek gőzzel pasztörözött talajkeveréket (50% talaj, 50% homok) tartalmaznak. A palántákat 4–6 leveles állapotig növesztettük. Három tesztedényt ezután egy forgó állványon helyeztünk el permetsugár alatt és a növényeket bepermetezzük a hatóanyag 50 ml vizes/ acetonos oldatával. A talaj felszíne a permetezés alatt be volt fedve, hogy elkerüljük a hatóanyagnak a talajba jutását. A kezelés után a cserepes növényeket világos szárítókamrába helyeztük. Ezután a növényeket speciális kamrában 25 °C-on három napig növesztettük, és megfertőztük egy szokásos nematódakultúrával úgy, hogy a fertőző anyagot az edény talajrétegének a felső centiméterébe juttattuk be. A növényeket visszatettük a növesztőkamrába mintegy két hétre, amely idő alatt hagytuk az edényeket kiszáradni, amíg a növények hervadni nem kezdtek. Ezután a gyökerekről leráztuk a talajt és a csomósodás vagy duzzadás mértékét a kezeletlen mintához képest állapítottuk meg. Az eredményeket a gyökércsomó-index és százalékos hatás formájában fejeztük ki, amint azt a fenti gyökércsomó-nematódatesztben a 2. táblá-

zatban is alkalmaztuk. Az eredményeket a 8. táblázat tartalmazza. Az adatok azt mutatják, hogy több vegyület jó szisztemikus nematocid hatással rendelkezik az alkalmazott koncentrációtartományban a kezeletlen növényekkel összehasonlítva, ahol nem volt ilyen hatás megfigyelhető. A vegyületek szisztemikus nematocid hatásának jól érzékelhető mértéke rendkívül szokatlan, de kíváncsú és a kereskedelembe kapható készítmények semmilyen mértékben nem mutatják ezt a hatást.

9. *C. Elegans* nematoda Screening-teszt és értékelés

Ez az in vitro teszt, amelyet a szabadon élő *Caenorhabditis elegans* felhasználásával végeztünk a Simpkin és Coles által a J. Chem. Techn. Tiotechnol, 31, 66–69 (1981.) ismertetett kísérlet változata. Ebben a tesztben a nematodaaktivitást úgy értékeljük, hogy a *C. elegans* szuszpenzióját olyan közegbe tesszük, amely tartalmaz egy táplálékforrást, (*E.coli*) és egy vizsgálandó nematocid vegyületet, amelynek a koncentrációja 0,156–5,00 ppm között van. A tesztközeg egy milliliterét, amely 5 mg ampicillint, 10 000 egység mycostatint tartalmaz, és 10 ml sűrű *Escherichia coli* szuszpenzióját 100 ml pufferoldatban elosztatva pipettáztuk egy 24 oszlopos mikrotiterlemez minden oszlopába. A tesztelendő nematocid vegyületet, amely megfelelő koncentrációban dimetil-szulfoxidban van szuszpendálva az oszlopok tartalmához adtuk 2,5 ml mennyiségben. Minden alkalmazott koncentrációval kétszer vagy háromszor ismételtük a kísérletet. Minden oszlop tartalmának gondos összekeverése után 50–100 ml, pufferben elosztatott nematodaszuszpenziót adtunk minden oszlophoz úgy, hogy egy oszlopra 10–15 nematoda jutott. Miután a nematódákat hozzáadtuk, a mikrotiterlemezeket 5–6 napon át 20 °C-on inkubáltuk.

A vizsgálandó vegyület nematocid hatását a *C. elegans* nematódák túlélése és szaporodása alapján értékeltük úgy, hogy a kialakult populációkat összehasonlítottuk a kezelt és kezeletlen oszlopokban. A populáció fejlődésére specifikus hatást, így például a peték kikelésének csökkenését vagy a vedlés leállását állapítottuk meg, ha ezek nyilvánvalóak voltak.

A 9. és 10. táblázat számos találmány szerinti vegyület hatékonyságát mutatja a vizsgált koncentrációban.

2. táblázat			45		0,078	0
Kezdeti hatás gyökércsomó-nematóda ellen				14	2,5	83
					1,25	25
A vegyület száma	Alkalmazott koncentráció ppm	Százalékos hatás			0,625	0
					0,313	0
			50	15	2,5	100
					1,25	97
					0,625	31
					0,313	6
				16	2,5	95
			55		1,25	44
					0,625	25
					0,313	0
				17	10,0	100
					5,0	100
			60		2,5	100

A vegyület száma	Alkalmazott koncentráció ppm	Százalékos hatás		A vegyület száma	Alkalmazott koncentráció ppm	Százalékos hatás
18	10,0	100	5	34	0,625	99
	5,0	99			0,312	86
	2,5	96			0,156	64
	5,0	80			0,78	38
	2,5	69		35	2,5	100
	1,25	38	10		1,25	98
	0,625	19			0,625	70
	0,313	0			0,312	67
25	2,5	99			0,625	97
	1,25	97			0,312	51
	0,625	97	15		0,156	6
	0,313	78			0,78	0
26	2,5	86		35	2,5	100
	1,25	63			1,25	99
	0,625	0			0,625	96
	0,312	0	20		0,312	69
27	2,5	100			0,625	99
	1,25	99			0,312	71
	0,625	79			0,156	25
	0,312	31			0,078	0
28	2,5	100	25	37	0,625	0
	1,25	98			0,312	0
	0,625	86			0,156	0
	0,312	81			0,078	0
29	2,5	99		38	2,5	98
	2,25	99	30		1,25	96
	0,625	99			0,625	76
	0,312	95			0,312	63
30	2,5	100		39	2,5	100
	1,25	99			1,25	98
	0,625	99	35		0,625	84
	0,312	97			0,312	19
31	2,5	99			2,5	100
	1,25	96			1,25	99
	0,625	78			0,625	83
	0,312	69	40		0,312	19
	0,625	63		40	2,5	99
	0,312	44			1,25	84
	0,156	13			0,625	56
	0,078	0			0,312	0
32	2,5	100	45	41	2,5	100
	1,25	99			1,25	100
	0,625	97			0,625	98
	0,312	78			0,312	76
	0,625	98			0,625	100
	0,312	69	50		0,312	97
	0,156	31			0,156	84
	0,078	8			0,078	31
33	2,5	97		42	2,5	100
	1,25	84			1,25	98
	0,625	70	55		0,625	98
	0,312	38			0,312	86
34	2,5	100			0,625	96
	1,25	99			0,312	83
	0,625	99			0,156	50
	0,312	86	60		0,078	38

A vegyület száma	Alkalmazott koncentráció ppm	Százalékos hatás	Vegyület száma	Alkalmazott koncentráció (ppm)	A kezeléstől a fertőzésig eltelt hetek száma	Százalékos hatás
44	2,5	98	5	2	10	7
	1,25	86		2	56	69
	0,625	76			10	96
	0,312	50				38
45	2,5	99	10		4	50
	1,25	99		5	1	98
	0,625	99			2	38
	0,312	95			4	42
46	2,5	99		8	5	1
	1,25	98	15		2	–
	0,625	98			4	98
	0,312	85		13	10	1
47	2,5	100			2	99
	1,25	96			4	95
	0,625	95	20	5	1	98
	0,312	95			2	98
48	2,5	98			4	75
	1,25	95		18	10	1
	0,625	78			2	0
	0,312	64	25		4	0
	0,625	87				
	0,312	56				
	0,156	38				
	0,078	6				
49	2,5	100	30	3.a táblázat		
	1,25	100		Maradék hatás gyökércsomó-nematóda ellen – 5%-os		
	0,625	100		porkészítmény – alkalmazott koncentráció: 5 ppm		
	0,312	98		Vegyület száma	A kezeléstől a fertőzésig eltelt hetek száma	Százalékos hatás
50	2,5	100	35			
	1,25	99		25	1	100
	0,625	99			2	97
	0,312	78			4	98
230	2,5	100			1	99
	1,25	100	40	27	2	97
	0,625	81			4	99
	0,313	44			1	100
3. táblázat				28	1	100
Maradék hatás gyökércsomó-nematóda ellen					2	100
Vegyület száma	Alkalmazott koncentráció (ppm)	A kezeléstől a fertőzésig eltelt hetek száma	Százalékos hatás	29	4	8
1	10	1	98		1	100
		2	44	30	2	98
		4	0		4	81
	10	1	99		1	98
		2	75	50	2	97
		4	42		4	83
	5	1	99	31	1	97
		2	63		2	97
		4	25		4	95
				55	32	1
					2	99
					4	82
					1	99
					2	99
				60	4	98

Vegyület száma	A kezeléstől a fertőzésig eltelt hetek száma	Százalékos hatás		Vegyület száma	Százalékos hatás	Vegyület száma	Százalékos hatás
35	1	99	5	31	30	66	62
	2	96		32	52	44	75
	4	84		33	84	45	80*
36	1	90		34	52	46	65*
	2	99			88	47	85
	4	95	10		56	48	82
41	1	97			35	77	66
	2	63			83	49	58
	4	6		36	64	50	53
42	1	99			91		
	2	97	15	* gyenge fitotoxicitás			
	4	0		5. táblázat			
44	1	100		Kezdeti hatás Lesion nematóda ellen			
	3	100		Vegyület száma	Alkalmazott koncentráció (ppm)	Százalékos hatás	
	4	100	20				
45	1	99		1	5	82	
	2	100			5	52	
	4	98	25		2,5	0	
46	1	99		2	5	0	
	2	100		10	2,5	33	
	4	99		18	5	0	
47	1	96		25	2,5	77	
	2	25	30		2,5	79	
	4	0		27	2,5	63	
48	1	97		28	2,5	45	
	2	97		29	2,5	68	
	4	69	35	30	2,5	75	
4. táblázat				31	2,5	11	
Kezdeti hatás csökevényesítő nematóda ellen				32	2,5	28	
Vegyület száma	Alkalmazott koncentráció (ppm)	Százalékos hatás			2,5	15	
			40		1,25	0	
1	10	61			0,625	0	
	5	30		33	2,5	46	
2	5	72		34	2,5	52	
6	5	51	45		2,5	58	
4.a táblázat					2,5	55	
Kezdeti hatás csökevényesítő nematóda ellen				35	2,5	52	
Alkalmazott koncentráció: 5 ppm					2,5	78	
Vegyület száma	Százalékos hatás	Vegyület száma	Százalékos hatás	36	2,5	59	
					2,5	19	
25	89	41	29		1,25	2	
	56	42	76*		0,625	0	
	27	62	33		2,5	71	
28	38	43	81	41	2,5	64	
	29	56	76	42	2,5	73	
						82	
				44	2,5	88	
				45	2,5	41	
				46	2,5	77	
				47	2,5	69	
				48	2,5	85	
					2,5	78	

6. táblázat
Kezdeti hatás ciszta-nematóda ellen

Vegyület száma	Alkalmazott koncentráció (ppm)	Százalékos hatás
1	5	94
	5	79 ¹⁾
2	5	70
8	5	92
18	5	8
25	5	83
27	5	57
31	5	7
32	5	16
	5	78
35	5	0
36	5	37
41	5	0
42	5	30
44	5	59
48	5	86

¹⁾ Lehetőleg egész cisztákat használtunk

7. táblázat
A talajmobilitás értékelése gyökércsomó-nematóda ellen

Vegyület szám	Alkalmazott a koncentráció (ppm)	A tesztedény helye	Százalékos hatás
1	30	Fent	97
		Középen	95
		Lent	85
	10	1 (Fent)	100
		2	100
		3	100
		4	99
		5	97
		6 (Lent)	42
	5	Fent	100
		Középen	98
		Lent	99
	2,5	Fent	100
		Középen	100
		Lent	100
	1,25	Fent	100
		Középen	99
		Lent	96
	0,625	Fent	97
		Középen	98
		Lent	77
	0,313	Fent	77
		Középen	75
		Lent	25

Vegyület szám	Alkalmazott a koncentráció (ppm)	A tesztedény helye	Százalékos hatás
2	30	Fent	42
		Középen	33
		Lent	25
8	5	Fent	100
		Középen	100
		Lent	96
18	30	Fent	33
		Középen	25
		Lent	25

7.a táblázat
A talajmobilitás értékelése gyökércsomó-nematóda ellen 5%-os porkészítmény; alkalmazott koncentráció: 5 ppm

Vegyület száma	A tesztedény helye	Százalékos hatás
25	Fent	100
	Középen	69
	Lent	8
27	Fent	99
	Középen	100
	Lent	100
28	Fent	68
	Középen	83
	Lent	68
29	Fent	98
	Középen	81
	Lent	50
30	Fent	99
	Középen	100
	Lent	17
31	Fent	98
	Középen	86
	Lent	50
32	Fent	99
	Középen	75
	Lent	25
34	Fent	98
	Középen	67
	Lent	8
35	Fent	99
	Középen	50
	Lent	0
36	Fent	97
	Középen	17
	Lent	0
38	Fent	0
	Középen	0
	Lent	0
41	Fent	97*
	Középen	95*
	Lent	8

			10. táblázat					
			C. Elegans elleni hatás					
Vegyület száma	A tesztedény helye	Százalékos hatás		Vegyület száma	Koncentráció (ppm)	A szaporodás százalékos gátlása	Pusztulási arány %	
42	Fent	100	5					
	Középen	100						
	Lent	100						
44	Fent	100	10	25	5	100	100	
	Középen	100			2,5	58	0	
	Lent	96			1,25	17	0	
45	Fent	98	15	26	5	100	100	
	Középen	97			2,5	100	100	
	Lent	83			1,25	100	100	
46	Fent	96	20	32	5	100	8	
	Középen	97			2,5	42	0	
	Lent	78			1,25	25	0	
47	Fent	988	25	33	5	100	100	
	Középen	96			2,5	100	100	
	Lent	58			1,25	100	100	
48	Fent	50	30	34	5	100	100	
	Középen	0			2,5	100	100	
	Lent	0			1,25	0	0	
	Fent	96*	35	35	5	100	100	
	Középen	75			2,5	100	100	
	Lent	42			1,25	100	100	
49	Fent	99	40	37	5	100	100	
	Középen	71			2,5	100	100	
	Lent	8			1,25	100	100	
50	Fent	98	45	39	5	100	100	
	Középen	71			5	100	100	
	Lent	33			2,5	100	100	
			50		2,5	100	100	
					1,25	100	67	
					1,25	100	58	
			55	40	5	100	100	
					2,5	100	100	
					1,25	100	100	
8. táblázat			60	48	5			
Szisztémikus hatás gyökércsomó-nematóda ellen					2,5			
					1,25			
Vegyület száma	Alkalmazott koncentráció (ppm)	Százalékos hatás	40					
				9. táblázat				
				Screening-teszt értékelése C. Elegans ellen				
				Koncentráció: 5 ppm				
				Vegyület száma	A szaporodás százalékos gátlása	Pusztulási arány %		
12	2000	73, 99	45					
	1000	42, 95						
13	2000	79						
15	2000	83	50					
16	2000	67						
17	2000	42						
31	2000	71	55					
	1250	0						
32	2000	25			25	100		75
33	2500	17	60	26	100		100	
35	2000	0			27	38		0
36	2000	97			31	38		0
	1250	17	65	32	100		100	
41	2000	50			33	100		100
48	2000	50			34	100		25
	2500	33	70	35	100		100	
					36	100		100

* gyenge fitotoxicitás

8. táblázat

Szisztémikus hatás gyökércsomó-nematóda ellen

9. táblázat

Screening-teszt értékelése C. Elegans ellen
Koncentráció: 5 ppm

Vegyület száma	A szaporodás százalékos gátlása	Pusztulási arány %
37	100	100
39	100	100
44	25	0
45	25	0
48	100	88

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás $F_2C=CF(CH_2)_nSR$ (I) általános képletű polihalogén-alkén-származékok előállítására

– a képletben

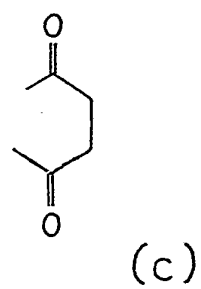
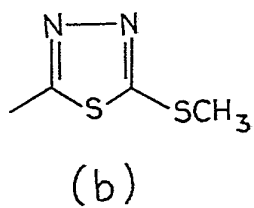
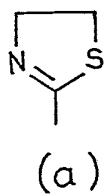
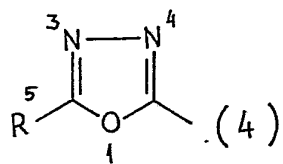
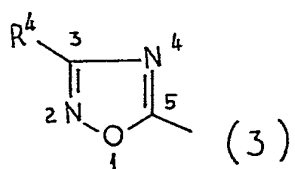
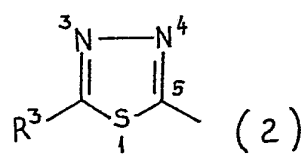
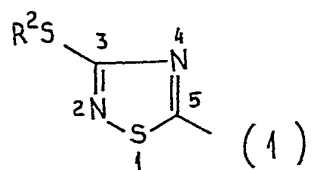
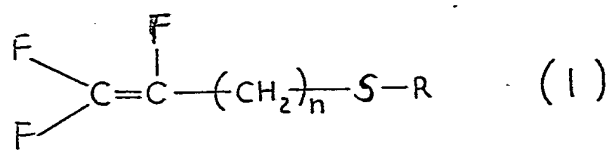
- R jelentése a), b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), m), n) képletű csoport vagy 3,4,4-trifluor-3-butenil-oxi-karbonil-metil- csoport vagy
- (1) általános képletű csoport, ahol R_2 jelentése 3,4,4-trifluor-3-butenil- vagy nitrocsoporttal helyettesített fenil- metil-csoport,
- (2) általános képletű csoport, ahol R^3 jelentése 2–4 szénatomos alkenil-tio-csoport vagy halogén-atommal vagy cianocsoporttal helyettesített 1–4 szénatomos alkil-tio-csoport vagy fenil-metil-tio-csoport, amely a fenilgyűrűn adott esetben halogénatommal vagy nitrocsoporttal helyettesített vagy 1–4 szénatomos alkil-tio-csoport vagy 2-tienil-metil-tio-csoport vagy halogén-(2–5 szénatomos) alkenil-tio-csoport, vagy fenil-metil-tio-csoport, amely cianocsoporttal vagy 1–4 szénatomos alkoxi-csoporttal vagy fenilcsoporttal lehet helyettesítve vagy halogén(1–6 szénatomos alkil-tio)-csoport vagy aminocsoport, amely helyettesítve lehet 1–4 szénatomos alkil-, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoporttal vagy fenilcsoporttal, amely halogénatommal egyszeresen helyettesített,
- R jelentése (3) általános képletű csoport, ahol R^4 jelentése fenilcsoport, amely egyszeresen helyettesítve lehet halogénatommal, trifluor-metil-csoporttal vagy fenil-(1–3 szénatomos alkil)-csoport,
- (4) általános képletű csoport, ahol R^5 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített fenil- vagy fenil-metil-csoport vagy fenil-(1–4 szénatomos alkil)-csoport vagy 1–16 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport, amely 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal, aminocsoporttal, hidroxilcsoporttal, nitrocsoporttal, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil-csoporttal, (1–4 szénatomos alkil-amino)-karbonil-oxi-csoporttal vagy fenilcsoporttal lehet helyettesítve, vagy naft-1-il vagy naft-2-il-csoport vagy 1–3 benzodioxol-5-il-metil-csoport,
- R jelentése tiazolilcsoport, n értéke 1 vagy 2, *azzal jellemezve*, hogy
- a) egy $F_2C=FC-(CH_2)_nBr$ általános képletű vegyületet, ahol n értéke 1–2, reagáltatunk valamely, MSR általános képletű vegyülettel, ahol M jelentése nátrium-,

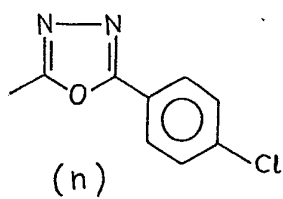
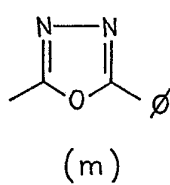
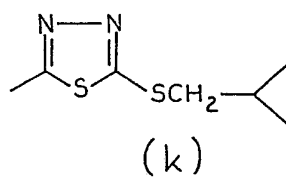
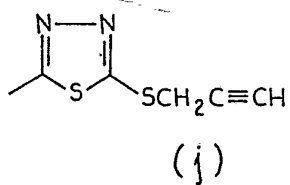
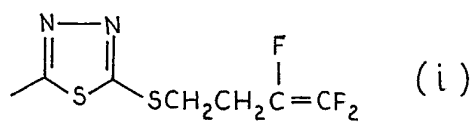
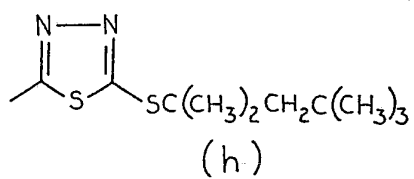
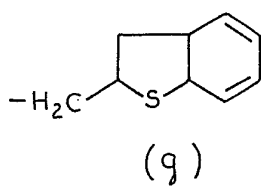
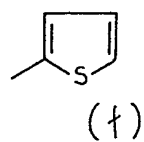
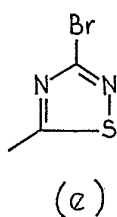
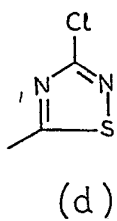
kálium- vagy lítiumatom és R jelentése a fenti, poláros oldószerben, 15–60 °C hőmérsékleten, és a kapott polihalogén-alkén-vegyületet ismert módon kinyerjük, vagy

- b) olyan $F_2C=CF(CH_2)_nSR$ általános képletű polihalogén-alkén-származékok előállítására, – mely képletben n értéke 1–2 és R jelentése 3-halogén-1,2,4-tiadiazol-5-il-csoport, ahol a halogénatom bróm-, klóratom –, oly módon, hogy dikálium-ciano-imido-ditio-karbonátot ω -bróm-1,1,2-trifluor-1-(3–4 szénatomos)alkénnel vizes ketonban reagáltatunk, a kapott kálium-[trifluor-(3–4 szénatomos)-alkenil]-ciano-imido-ditio-karbonátot brómmal, szulfuril-kloriddal reagáltatjuk, keton vagy klórozott szénhidrogén oldószerben, 0–65 °C hőmérsékleten, majd a kapott polihalogén-alkén-vegyületet kinyerjük.
2. Az 1. igénypont szerinti b) eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oldószerként kloroformot, metilén-kloridot, acetont vagy metil- etil-ketont alkalmazunk.
3. Az 1. igénypont szerinti b) eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ω -bróm-1,1,2-trifluor-alkén-vegyületként 4-bróm-1,1,2-trifluor-1-butént alkalmazunk.
4. Az 1. igénypont szerinti b) eljárás, *azzal jellemezve*, hogy reagensként szulfuril-kloridot alkalmazunk.
5. Az 1. igénypont szerinti a) eljárás, olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol R tiazolilcsoport, *azzal jellemezve*, hogy a megfelelően szubsztituált kiindulási anyagokat alkalmazzuk.
6. Az 1. igénypont szerinti a) eljárás 2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-tiazol vagy 2-(2,3,3-trifluor-2-propenil-tio)-tiazol előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a megfelelően szubsztituált kiindulási anyagokat alkalmazzuk.
7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol R jelentése (1) képletű csoport, ahol R^2 jelentése 3,4,4-trifluor-3-butenil-, vagy nitrocsoporttal helyettesített fenil-metil-csoport, *azzal jellemezve*, hogy a megfelelően szubsztituált vegyületekből indulunk ki.
8. Az 1. igénypont szerinti eljárás
- 2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-tiofén,
- 2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-4,5-dihidro-tiazol,
- 2-metil-tio-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol,
- 2-(1,1,3,3-tetrametil-butyl-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol,
- 2-ciklopropil-metil-tio-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol,
- 2-(4-bróm-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol,
- 3-(4-nitro-fenil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,2,4-tiadiazol,
- 2-(2-fluor-etil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol,
- 2-(2-ciano-etil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol,
- 2-propil-tio-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol,
- 2-(1-metil-etil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol,
- 2-(2-propenil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol,

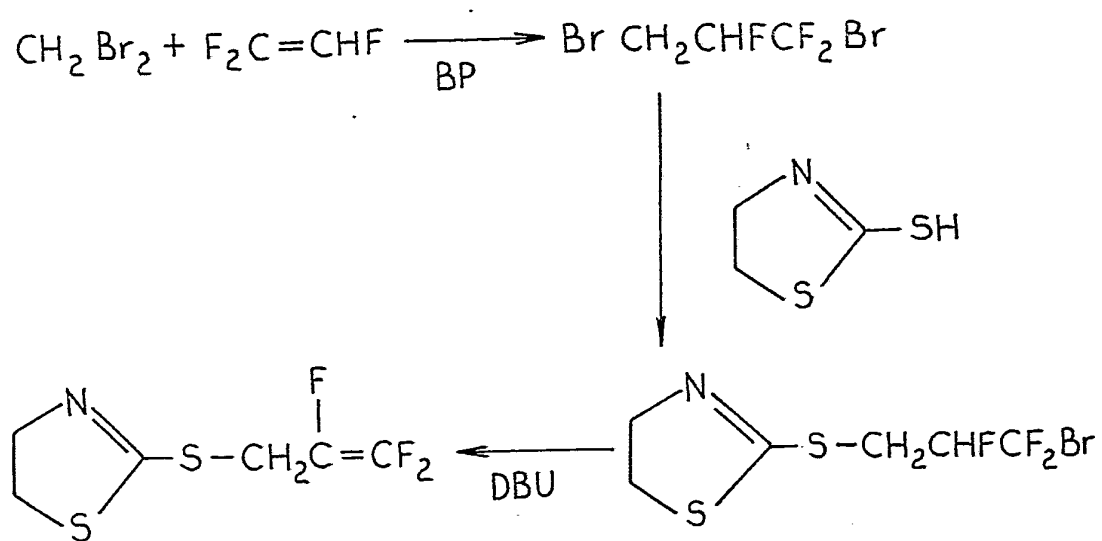
2-fenil-metil-tio-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-
-1,3,4-tiadiazol,
2-(4-bróm-fenil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-
-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol,
2-(2-fluor-fenil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-
-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol,
2-(4-nitro-fenil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-
-butenil-tio)-1,3,4-tiadiazol,
2-(2-tienil-metil-tio)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-
-1,3,4-tiadiazol,
2-(4-klór-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-
-1,3,4-tiadiazol,
3-(4-fluor-fenil-metil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-
-tio)-1,2,4-oxadiazol,
3-(4-klór-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-
-1,2,4-oxadiazol,
3-(4-nitro-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-
-1,2,4-oxadiazol,
2-propil-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-1,3,4-
-oxadiazol,
2-fenil-metil-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-
-1,3,4-oxadiazol,
2-(4-klór-fenil-metil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-
-1,3,4-oxadiazol,
2-(2-fluor-fenil-metil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-
-tio)-1,3,4-oxadiazol,
2-(4-fluor-fenil-metil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-
-tio)-1,3,4-oxadiazol,
2-(2,4-difluor-fenil-metil)-5-(3,4,4-trifluor-3-
-butenil-tio)-1,3,4-oxadiazol,
2-(2-fenil-etil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-
-1,3,4-oxadiazol,
2-(3-klór-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-
-1,3,4-oxadiazol,
2-(4-bróm-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-
-1,3,4-oxadiazol,
2-(4-fluor-fenil)-5-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-
-1,3,4-oxadiazol,
2-(3,4,4-trifluor-3-butenil-tio)-tiazol és
2-(2,3,3-trifluor-3-butenil-tio)-tiazol előállítására, az-
zal jellemezve, hogy a megfelelően szubsztituált kiindu-
lási anyagokat alkalmazzuk.

9. Nematocid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy 0,3–95 tömeg% mennyiségben valamely olyan $F_2C=CF(CH_2)_nSR$ (I) általános képletű polihalogén-alkén-származékot tartalmaz, ahol
- 5 R jelentése: a), b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), m), n) képletű csoport vagy 3,4,4-trifluor-3-butenil-oxi-karbonil-metil- csoport vagy
(1) általános képletű csoport, ahol
 R^2 jelenése 3,4,4-trifluor-3-butenil- vagy nitro-
10 csoporttal helyettesített fenil-metil-csoport,
(2) általános képletű csoport, ahol R^3 jelentése 2–4 szénatomos alkenil-tio-csoport vagy halogén-atommal vagy cianocsoporttal helyettesített 1–4 szénatomos alkil-tio-csoport vagy fenil-metil-tio-
15 csoport, amely adott esetben a fenilgyűrűn halo-génatommal vagy nitrocsoporttal helyettesített vagy 1–4 szénatomos alkil-tio-csoport, 2-tienil-metil-tio-csoport
(3) általános képletű csoport, ahol R^4 jelentése ha-
20 logénatommal egyszeresen helyettesített fenil-vagy fenil-(1–3 szénatomos alkil)-csoport,
(4) általános képletű csoport, ahol R^5 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatommal
25 egyszeresen helyettesített fenilcsoport vagy fenil-metil-csoport, amely adott esetben halogénatom-mal lehet helyettesítve vagy fenil-(1–4 szénato-mos alkil)-csoport,
vagy R jelentése tiazolilcsoport, n értéke 1 vagy 2,
szilárd vagy folyékony hordozóanyaggal, előnyösen
30 ásványi őrlémmel vagy szénhidrogén-származékkal és adott esetben felületaktív anyaggal, előnyösen szulfa-tált vagy szulfonált zsírsavak észtereivel vagy sóival, etilén-oxiddal képezett észtereivel vagy sóival vagy al-kil-aril-szulfonátokkal együtt.
- 35 10. A 9. igénypont szerinti készítmény, *azzal jelle-mezve*, hogy olyan (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaz, amelyben R jelentése 3-halogén-1,2,4-tiadia-zol-5-il-csoport, és a halogénatom bróm-, klóratom le-
het.
- 40 11. A 9. igénypont szerinti nematocid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként valamely, a 8. igénypont szerinti eljárással előállított vegyület tartal-maz.





A. reakcióvázlat



C. reakcióvázlat

