



SZABADALMI LEÍRÁS

176418

Bejelentés napja: 1976. IX. 10. (PI-538)

Franciaországi elsőbbsége: 1975. IX. 11.
(75.27885)

Közzététel napja: 1980. VIII. 28.

Megjelent: 1981. VIII. 31.

Nemzetközi osztályozás:

C 07 D 273/04
A 01 N 9/22
C 07 D 413/04

Feltalálók:

Farge Daniel vegyész, Poiget Gilbert vegyész, Thiais, Leboul Jean vegyész,
Gif/Yvette, Le Goff Yves vegyész, Bretigny/Orge, Franciaország

Szabadalmas:

Philagro cég, Lyon, Franciaország

1,2,4-oxadiazin-5-ont tartalmazó, növényekre hormonális és herbicid hatású készítmények és eljárás a vegyületek előállítására

1

A találmány tárgya növényekre hormonális hatású és herbicid hatású készítmény, amely 0,01–95 súly%-ban valamely (I) általános képletű 1,2,4-oxadiazin-5-on-származékot – az (I) általános képletben a szubsztituensek jelentése a következő: 5

R hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, Ar 1–3 azonos vagy különböző halogénatommal helyettesített fenilcsoport vagy oxigén, kén vagy nitrogén heteroatomot tartalmazó, adott esetben halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált 5-tagú aromás heterociklusos csoport –

hordozóanyagot, célszerűen agyagot, természetes vagy szintetikus szilícium-dioxidot, szénhidrogéneket és adott esetben felületaktív anyagot, célszerűen liginszulfonsavas sót, valamely alkil-aril-szulfonsavat, alkil-szulfo-borostyánkősavat, etoxilezett zsíralkoholt tartalmaz.

A találmány tárgya továbbá eljárás az (I) általános képletű 1,2,4-oxadiazin-5-on-származékok előállítására – az (I) általános képletben a szubsztituensek jelentése a fenti.

Az (I) általános képletű 1,2,4-oxadiazin-on-származékok valamely (II) általános képletű vegyület – a (II) általános képletben Ar és R jelentése a fenti, R₁ pedig 1–4 szénatomos alkilcsoport – gyűrűzárása útján állíthatók elő [A] eljárás].

A ciklizálást (gyűrűzárás) rendszerint lúgos közegben melegítéssel végezzük. Különösen előnyös 30

2

az, hogy a gyűrűzárás piridinben, vagy hasonlóképpen alkoholban, így etanolban, egy alkáli-alkoholátban, mint nátrium-metilátban, vagy nátrium-etilátban végezzük.

A (II) általános képletű vegyületek előállítására a következő reakcióváltozatokat alkalmazzuk:

1. Valamely (III) általános képletű α -halogénésztert – ahol R és R₁ jelentése a fenti, Y halogénatom – valamely (IV) általános képletű amid-oximmal – ahol Ar jelentése a fenti – reagáltatunk.

Ezt a reakciót rendszerint vizes szerves oldószeres közegben, így etanol és víz vagy dimetil-formamid és víz elegyében lúgos kondenzálószer, így nátrium-hidroxid, kálium-hidroxid vagy tetraalkil-ammónium-hidroxid jelenlétében 20–80 °C közötti hőmérsékleten végezzük. Bizonyos esetekben a reakcióval közvetlenül az (I) általános képletű 1,2,4-oxadiazin-on-származékok állíthatók elő anélkül, hogy a (II) általános képletű köztiterméket elkülöníteni szükséges lenne.

A (IV) általános képletű vegyületek másfelől úgy állíthatók elő, hogy hidroxil-amint valamely (V) általános képletű nitrillel – ahol Ar jelentése a fenti – reagáltatunk. Ezt a reakciót általában szerves oldószeres közegben, vizes etanolban 20 és 80 °C közötti hőmérsékleten játszhatjuk le.

2. Valamely (VI) általános képletű α -amino-oxi-észtert – ahol R és R₁ jelentése a fenti – valamely (VII) általános képletű imino-éter-sóval – ahol Ar jelentése a fenti és HA = HCl vagy HBF₄ – reagáltatjuk.

Ezt a reakciót lúgos szerves oldószerben, így piridinben körülbelül 20 °C körüli hőmérsékleten folytatjuk le.

A (VII) általános képletű imono-éter-sót úgy állítjuk elő, hogy valamely (V) általános képletű nitrilt etanolos sósavval reagáltatunk, vagy trietil-oxónium-fluoro-borátot (Meerwein-só) valamely (VIII) általános képletű amiddal – ebben a képletben R jelentése a fenti – reagáltatunk.

3. Valamely (IX) általános képletű vegyületet valamely (X) általános képletű vegyülettel – ahol Ar, R és R₁ jelentése a fenti – reagáltatunk olyan módon, hogy a (IX) általános képletű vegyületet valamely (X) általános képletű alkohol jelenlétében melegítjük.

Az (I) általános képletű 1,2,4-oxadiazin-on-származékok a találmány szerint előállíthatók továbbá oly módon is, hogy valamely (VI) általános képletű α -amino-oxi-észtert lúgos szerves oldószerben, így piridinben, visszafolyató hűtő alkalmazásával valamely (VII) általános képletű imino-éter-sóval reagáltatjuk [B] eljárás].

Az (I) általános képletű vegyületek előállításának további változata azzal jellemezhető, hogy valamely (XI) általános képletű vegyületet – R és Ar jelentése a fenti, X halogénatom, előnyösen klór- vagy brómatom – vizes oldatban egy alkáli-hidroxiddal reagáltatunk [C] eljárás].

A (XI) általános képletű vegyületek másfelől valamely (XII) általános képletű savkloridból – ahol R és X jelentése a fenti – valamely (IV) általános képletű amid-oximmal történő reakciója útján hozzáférhető.

Az előbbi műveletet szerves oldószerben, így dioxánban vagy toluolban piridin jelenlétében végezzük.

Az előállított (I) általános képletű 1,2,4-oxadiazin-on-származékok – adott esetben fizikai-kémiai módszerekkel, így kristályosítással vagy kromatográfias úton – tovább tisztíthatók.

Az (I) általános képletű 1,2,4-oxadiazin-on-származékok tulajdonságaik alapján elsősorban a mezőgazdasági kémiában alkalmazhatók.

1–100 g/hl víz dózisban a vegyületeket tartalmazó készítmények értékes növényi hormontulajdonságot mutatnak. Ebben az esetben auxinszerű hatás áll fenn, amely analóg az indolil-ecetsav- vagy fenoxi-ecetsav-származékok hatásával. A vegyületeket tartalmazó készítményeket így főként bizonyos növényeknél a gyümölcsképződés elősegítésére (paradicsom), levelek vagy gyümölcsök lehullásának megakadályozására, vagy gyökérbézés elősegítésére alkalmazzuk.

0,5–5 kg/ha vegyületet tartalmazó készítmények herbicid tulajdonságokkal rendelkeznek – főként kétsziklevelű növényeknél – mind kikelés előtti, mind kikelés utáni alkalmazásnál.

A találmány szerinti növénytermesztésben alkalmazható készítmények valamely (I) általános képletű 1,2,4-oxadiazin-on-származékokat tartalmaznak vivőanyag és/vagy felületaktív anyag, továbbá adott esetben egy vagy több, a hatóanyaggal összeférő és a mezőgazdasági kémiában használatos segédanyag kíséretében. A készítmények továbbá egyéb összeférhető peszticid hatóanyagot, így fungicidet vagy inszekticid hatóanyagot is tartalmazhatnak. A készítmények hatóanyagtartalma 0,1 és 95 súly%.

A hordozóanyag szerves vagy szervetlen, természetes vagy szintetikus eredetű anyag lehet, amelylyel a vegyületet kombináljuk és a növényekre, magvakra vagy a talaj kezelésére, a szállítás vagy kezelés megkönnyítésére alkalmazzuk. A hordozóanyag szilárd (agyag, természetes vagy szintetikus szilikát, gyanta, viasz, szilárd műtrágya) vagy folyékony halmazállapotú (víz, alkoholok, ketonok, ásványolaj-frakciók, klórozott szénhidrogének, cseppfolyósított gázok).

A felületaktív szer emulgeáló, diszpergáló vagy nedvesítő szer ionos vagy nem-ionos tulajdonságokkal. Ide tartoznak például a poliakrilsavak vagy ligninszulfonsavak sói, vagy zsíralkoholok, zsírsavak vagy zsíraminok etilénoxiddal alkotott kondenzációs termékei.

A találmány szerinti eljárás során előállított vegyületeket nedvesíthető por, illetve permetezhető por, porozószer, granulátum, oldat, emulgeálható koncentrátum, emulzió, szuszpenziós koncentrátum, vagy aeroszol alakban használjuk.

A permetezhető porokat rendszerint olyan összetételben állítjuk elő, hogy ezek 20–95 súly% hatóanyagot, emellett szilárd vivőanyagot, 0–5 súly% nedvesítőszert, 3–10 súly% diszpergálószert, 0–10 súly% stabilizálószert és/vagy egyéb adalékanyagot, így penetrációt elősegítő szert, ragasztóanyagot, összecsomósodást gátló anyagot vagy színezőanyagot tartalmaznak. A porozószerrendszert koncentrátum alakban hasonló összetétellel rendelkeznek mint a permetezhető porok, diszpergálószert azonban nem tartalmaznak. A porozószerket a felhasználási helyen szilárd hordozóanyaggal úgy hígítjuk fel, hogy a vegyület össz mennyisége 0,5–10 súly% legyen.

A beporzáshoz alkalmazható emulgeálható koncentrátumok az oldószeren kívül adott esetben egy második oldószert, 10–50 súly%/térfogat hatóanyagot, 2–20 súly%/térfogat emulgeálószert valamint 0–20 súly%/térfogat valamely alkalmas adalékanyagot, így stabilizálószert, penetrációt elősegítő szert, korróziós inhibitort, színezőanyagot és/vagy ragasztószert tartalmaznak.

Szintén beporzáshoz használható szuszpenziós koncentrátumokat olyan összetételben készítjük, hogy folyékony, ülepedés nélkül tárolható, stabilis összetételt kapjunk. Ez a kompozíció rendszerint 10–70 súly% hatóanyagot, 0,5–15 súly% felületaktív szert, 0,1–10 súly% ülepedésgátlószert, így védőkolloidot és tixotropizálószert, 0–10 súly% valamely alkalmas adalékanyagot, így habzásgátlót, korróziós inhibitort, stabilizálószert, penetráció elősegítő szert, ragasztóanyagot, valamint hordozóanyagként vizet vagy egy szerves folyadékot tartalmaznak. A szerves oldószerben a vegyület számot-

tevő oldódást nem mutat, a hordozóanyaghoz ülepedést gátló, továbbá a vizes hordozóanyagot fagyás ellen védő anyagokat adhatunk.

A találmány oltalmi köre kiterjed olyan vizes diszperziókra és emulziókra, amelyek valamely találmány szerinti összetételű permetezhető porból, vagy emulziós koncentrátumból vízzel való hígítással készülnek. Az emulzió „víz az olajban” vagy „olaj a vízben” típusú és sűrű, majonézszerű konzisztenciával rendelkezhet.

ULV felhasználásra porlasztással olyan oldatokat alkalmazunk, amelyek 70 súly%-tól 95 súly% közötti koncentrációban hatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerinti készítmények a felsorolt hordozóanyagokon és segédanyagokon kívül egyéb komponenseket, így például védőkolloidot, ragasztószert vagy sűrítőszert, tixotropizáló szert, stabilizátort vagy maszkírozószert, valamely egyéb peszticid tulajdonsággal rendelkező vegyületet, főként inszekticidet vagy fungicidet tartalmaznak.

A következőkben készítmények összetételét ismertetjük:

I. Permetezhető porkészítmény	Súly%
Hatóanyag (pl. 3-(4-klór-fenil)-5,6-dihidro-(4H-1,2,4-oxadiazin-5-on)	50
Ligninszulfonsav-kalciumsó	5
Izopropil-naftalin-szulfonát (nedvesítőszer)	1
Kovasav (összetapadás ellen)	5
Kaolin (töltőanyag)	39

A készítményt úgy állítjuk elő, hogy a komponenseket kalapácsos malomban keverjük, aprítjuk, a művelet során 100 mikronnál kisebb méretű részecskéket kapunk.

II. Permetező porkészítmény	Súly%
8. számú vegyület	95,0
dioktil-szulfo-borostyánkősav-nátriumsó	0,1
szintetikus SiO ₂	4,9

Fenti összetételű port az I. előállítási példában leírtak szerint állítjuk elő.

III. Permetező porkészítmény	Súly%
9. számú vegyület	20
alkil-naftalin-nátrium-szulfonát	4
nátrium-lignin-szulfonát	4
alacsony viszkozitású metil-cellulóz	3
kaolin	69

Fenti összetételű port az I. előállítási példában leírtak szerint állítjuk elő.

IV. Szórópor	Súly%
10. számú vegyület	50
izopropil-naftalin-szulfonát	1
10 tapadásgátló SiO ₂	6
kaolin	43

Fenti összetételű szóróport az I. előállítási példában leírtak szerint állítjuk elő.

V. Emulgeálható koncentrátum	
20 8. számú vegyület	150 g/liter
dodecil-benzol-nátrium-szulfonát	24 g/liter
oxi-etilénezett nonil-fenol	16 g/liter
25 ciklohexanon aromás oldószer	200 g/liter

A koncentrációt úgy állítjuk elő, hogy a fenti komponenseket elegyítjük.

VI. Granulátum	
8. számú vegyület	5%
agyag	95%

A hatóanyagot valamely oldószerben oldjuk, az oldatot pormentesített agyagszemcsékre permetezzük fel. A műveletet dupla kónuszú keverőben végezzük. A permetezés befejezése után a keverőt még rövid ideig működtetjük, majd a granulákat csomagoljuk.

VII. Granulátum	
50 8. számú vegyület	35%
polialkohol-karbonsav-észter és olajban oldható petróleum-szulfonát	6%
aromás oldószer (Xilol)	59%

Az alkotórészeket elegyítjük, majd homokmalomban őröljük, ily módon 5 mikron alatti méretű részecskéket kapunk. A koncentrátumot közvetlenül használjuk, vagy olajjal hígítva vízben emulgeáljuk.

A következő példákban a találmány szerinti eljárást közelebbről ismertetjük:

1. példa

[B] eljárás]

47,8 g etil-4-klór-benzimidát-klórhidrát, 34 g etil-amino-oxi-acetát-klórhidrát és 820 ml vízmentes piridin elegyét keverés közben 16 óra hosszat forráspontra tartjuk. Ezután a piridint 20 torr csökkentett nyomáson ledesztilláljuk és a desztillációs maradékot 600 ml etilacetát és 300 ml víz elegyében felvesszük.

A szerves fázist dekantálás után 3 x 100–100 ml vízzel mossuk.

Vízmentes nátrium-szulfát felett történő szárítás után az oldószert 20 torr csökkentett nyomáson ledesztilláljuk. A szilárd desztillációs maradékot 100 ml izopropiloxidban ismét felvesszük, majd a kapott kristályokat szűréssel elválasztjuk.

A fenti módon 24,1 g 3-(4-klór-fenil)-5,6-dihidro-4H-1,2,4-oxadiazin-5-on-t kapunk.

A kapott nyers terméket 7 térfogatrész etanolból átkristályosítjuk. A termék olvadáspontja 170 °C.

A kiindulási anyagként használt etil-4-klór-benzimidát-klórhidrátot Weintraub, L. Oles, S. R. és Kalish, N. [J. Org. Chem. 33, 76–79 (1965)] szerzők előírásai szerint állítjuk elő.

2. példa

Az 1. példa szerinti eljárással dolgozunk azzal a különbséggel, hogy az etil-2-klór-benzimidát-klórhidrát helyett az etil-amino-oxi-acetát klórhidrátját alkalmazzuk. A 80%-os hozammal kapott 3-(2-klór-fenil)-5,6-dihidro-4H-1,2,4-oxadiazin-on olvadáspontja: 132 °C.

3–6. példa

Az 1. példa szerinti eljárást megismételjük megfelelő kiindulási anyagok alkalmazásával, ekkor a következő táblázatban felsorolt termékeket kapjuk:

Példa-szám	Ar	R	Hozam %	op °C	át-kristályosítás után
3.	(1) képletű csoport	H	66	251	
4.	(2) képletű csoport	H	63	212	
5.	(3) képletű csoport	H	58	179	
6.	(4) képletű csoport	H	67	128	

7. példa

[A] eljárás]

14,1 g O-etoxi-karbonil-metil-(5-klór-tiofén)-2-karboxamidoxim és 2,9 g vízmentes nátrium-metilát elegyét 140 ml etanolban 3 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük. Az etanolt ezt követően csökkentett nyomáson ledesztilláljuk, a desztillációs maradékot 100 ml desztillált vízben felvesszük.

A kapott vizes oldatot 54 ml 1 n sósavval meg-savanyítjuk. A képződött fehér kristályokat szűréssel elválasztjuk, végül vízzel mossuk.

Szárítás után 10,7 g 3-(5-klór-2-tienil)-5,6-dihidro-4H-1,2,4-oxadiazin-on-t kapunk, amelynek olvadáspontja 210 °C.

8–31. példa

A 7. példa szerint járunk el azzal a különbséggel, hogy megfelelő kiindulási anyagokat alkalmazunk. Az előállított terméket a következő táblázatban részletezzük:

Példa-szám	Ar	R	Hozam %	op °C	át-kristályosítás után
8.	(5) képletű csoport	H	72	180	
9.	(5) képletű csoport	H	87	187	
10.	(5) képletű csoport	H	96	183	
11.	(6) képletű csoport	H	77	186	
12.	(7) képletű csoport	H	90	210	
13.	(8) képletű csoport	H	92	215	
14.	(9) képletű csoport	H	69	143	
15.	(10) képletű csoport	H	91	261	
16.	(11) képletű csoport	H	89	100	
17.	(12) képletű csoport	H	89	127	
18.	(13) képletű csoport	H	81	210	
19.	(14) képletű csoport	H	90	210	

Példa-száma	Ar	R	Hozam %	op. °C átkristályosítás után
20.	(15) képletű csoport	H	84	146
21.	(16) képletű csoport	H	73	184
22.	(17) képletű csoport	H	81	130
23.	(18) képletű csoport	H	68	203
24.	(19) képletű csoport	H	76	148
25.	(20) képletű csoport	H	71	126
26.	(21) képletű csoport	H	81	190
27.	(22) képletű csoport	H	93	164
28.	(23) képletű csoport	H	64	
29.	(24) képletű csoport	H	76	132
30.	(25) képletű csoport	H	97	203
31.	(26) képletű csoport	H	77	123

32. példa

[C) eljárás]

Ez a példa a 3-(2-tienil)-5,6-dihidro-4H-1,2,4-oxadiazin-5-on előállítására vonatkozik a C) eljárás-változat szerint.

Ezt a vegyületet a 8. példában már ismertettük, a vegyületet az A) eljárás-változat szerint állítottuk elő.

1,42 g tiofén-2-karboxamid-oxim 20 ml dioxánal készült oldatához 10 perc alatt 1,13 g klór-acetil-kloridot csepegtetünk. A kapott fehér csapadékot 3 ml piridinnek a reakcióelegyhez való hozzáadásával feloldjuk. A reakcióelegyet 16 óra hosszat 20 °C körüli hőmérsékleten tartjuk, miközben barna olaj válik ki. Végül az oldószert 20 °C-on először 40 torr, majd 1 torr csökkentett nyomáson ledesztilláljuk, a desztillációs maradékot 10 ml vízben felvesszük. A kapott csapadékot szűréssel elválasztjuk és 2 x 5 ml vízzel mossuk. Szárítás után 1,1 g O-klór-acetil-tiofén-2-karboxamid-oximot kapunk, aminek az olvadáspontja: 156 °C.

1 g O-klór-acetil-tiofén-2-karboxamid-oximot 20 ml toluolban oldunk és az oldatot 16 óra hosszat visszafolyató hűtő alkalmazásával melegítjük. Aktívszénnel végzett színtelenítés után az oldatot 5 20 torr csökkentett nyomáson töményítjük, a kiváló kristályokat 1 torr csökkentett nyomáson és 20 °C körüli hőmérsékleten szárítjuk. Az így kapott 0,9 g 5-klór-metil-3-(2-tienil)-1,2,4-oxadiazon olvadáspontja: 57 °C.

10 0,67 g 5-klór-metil-3-(2-tienil)-1,2,4-oktadiazolt 5 ml dimetil-formamidban oldunk. A kapott oldathoz 5 ml vizes 2 n nátrium-hidroxid oldatot adunk, majd 30 percig keverjük. A keveréket végül 0,9 ml 11 n sósavval megsavanyítjuk, a kapott kristályokat 15 leszűrjük és 4 x 10–10 ml vízzel mossuk.

Szárítás után 0,46 g 3-(2-tienil)-5,6-dihidro-4H-1,2,4-oxadiazin-5-on-t kapunk, aminek az olvadáspontja: 180 °C.

20

33. példa

Az ebben a példában ismertetett vegyületet az A) eljárás-változat egyik kiviteli módja szerint valamely (III) általános képletű α -halogén-észternek valamely (IV) általános képletű amid-oximmal való közvetlen reakciója útján állítjuk elő.

200 ml etanolos 2 n nátrium-hidroxid-oldathoz 28,4 g tiofén-2-karboxamid-oximot, majd etil- α -bróm-butirát 200 ml etanollal készült oldatát 30 perc alatt adjuk hozzá. A reakcióelegyet 16 óra hosszat keverjük, majd az alkoholt 25 °C körüli hőmérsékleten és 20 torr csökkentett nyomáson ledesztilláljuk. A képződött maradékot 200 ml vízben és 100 ml éterben felvesszük. Dekantálás után a szerves fázist 100 ml vízzel mossuk. A mosóvizet egyesítjük és 14 g citromsavval megsavanyítjuk. A megsavanyításakor csapadék válik ki, amit szűréssel izolálunk és 3 x 20–20 ml vízzel mossuk. Mosás után a terméket 20 °C körüli hőmérsékleten 1 torr csökkentett nyomáson szárítjuk. Az eljárás eredményeként 10,38 g 6-etil-3-(2-tienil)-5,6-dihidro-4H-1,2,4-oxadiazin-5-on-t kapunk, aminek az olvadáspontja: 171 °C.

45 Acetonitrilből való átkristályosítás után kapott tiszta termék olvadáspontja: 176 °C.

34. példa

A 33. példa szerint járunk el, azzal a különbséggel, hogy kiindulási anyagként 20 g tiofén-2-karboxamid-oximot és 34,2 g etil- α -bróm-fenil-acetátot alkalmazunk. Ily módon 10,3 g 6-fenil-3-(2-tienil)-5,6-dihidro-4H-1,2,4-oxadiazin-5-on-t kapunk, aminek az olvadáspontja átkristályosítás után: 173 °C.

35. példa

25 súlyrész 3-(2-tienil)-5,6-dihidro-1,2,4-oxadiazin-5-on 65 súlyrész 1 : 1 súlyarányú toluol-acetofenon eleggyel készített oldatához 10 súlyrész olyan kondenzációs terméket adunk, amelyet 1 mól oktil-fenolra számítva 10 mól etilén-oxiddal való kon-

denzációval készítettünk. A kapott oldatot vízzel történő hígítás után alkalmazzuk (a hígításkor 100 ml tömény oldatot 100 liter ösztérfogatra egészítjük ki).

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületek növényekre gyakorolt hormonális hatását a következő kísérletekkel igazoltuk:

1. Gyümölcsképzés paradicsomnál

Meddő paradicsompalánták gyümölcskezdeményeire a vizsgálandó termékből (oldat vagy szuszpenzió) 1 cseppet (0,05 ml cseppentünk. 15 napos megfigyelési idő után a képződött gyümölcsök %-os mennyiségét a kontrollhoz képest megállapítjuk.

A 8. példa szerint előállított termék 100 mg/liter koncentrációban a 0% kontrollhoz képest 100%

gyümölcs hozamot eredményez. A képződött gyümölcsök magmentesek.

2. Paradicsomlevelek szaporítása

5–6 leveles paradicsompalántákról (Marmande-fajta) a töről a 3. és 4. levelet levesszük. A levelek kocsányait 2–3 cm magasságban kémcsőben betöltött vizsgálandó oldatba mártjuk. 8 nappal a kísérlet megkezdése után a levélkocsányokon képződő gyökerek számát megszámloljuk és mérjük.

A kísérlet eredménye úgy állapítható meg, hogy a 8. példa szerint előállított termék 10 mg/liter koncentrációnál a leveleknél 100%-os gyökérszaporítást eredményez, míg az összehasonlításra alkalmazott növények levélkocsányainál gyökéreképződés egyáltalában nem figyelhető meg.

Példa-szerinti vegyület	Kikelés előtt (kg/ha)										Kikelés után (kg/ha)									
	búza	lencse		torma		cukorrépa		ecsetpázsit		búza	lencse		torma		cukorrépa		ecsetpázsit			
	1	8	1	8	1	8	1	8	1	8	1	8	1	8	1	8	1	8	1	8
1	10	50	0	25	0	100	0	70	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	90	100	30	90	0	0	50	95	0	0	90	100	90	100	0	0	0	0
9	0	0	100	100	40	100	20	100	50	75	0	0	70	100	0	0	0	20	0	0
10	0	0	80	100	0	0	0	0	0	0	0	0	40	50	0	0	0	0	0	0
11	0	0	100	100	20	90	20	80	85	100	0	0	40	75	0	20	0	0	0	20
	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10
12	0	0	100	0	0	100	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	0	10	60	100	25	100	0	50	40	60	0	20	30	100	0	60	0	20	0	20
15	0	20	100	100	0	100	50	50	50	85	30	60	50	100	0	40	0	20	0	20
16	0	0	60	100	0	0	0	50	50	60	0	0	0	90	0	40	0	50	0	0

0 = hatástalan

100 = maximális hatás

3. Herbicid hatás vizsgálata

Az (I) általános képletű vegyületek herbicid tulajdonságait a következő módon állapítottuk meg:

Különböző növények magvait (búza: *Triticum sativum*, lencse: *Lens culinaris*, torma: *Raphanus sativus*, cukorrépa: *Beta vulgaris* és ecsetpázsit: *Alopecurus agrestis*) műanyag edényekbe elvetjük, amelyek 180 ml tenyésztalajt tartalmaznak. A tenyésztalaj 1/3 részben virágföld, 1/3 részben humusz és 1/3 részben folyami homok. Az edényekben a

tenyésztalajt 6 cm magasságban töltjük be és egy-egy edénybe 30 magot ültetünk. Az egyes termékkoncentrációnál két edényben gabonát, négy másik edényben a többi fajtát termesztjük.

A magok kikelése utáni kezelésnek megfelelően a növénykezdeményeket 1 héttel a kísérlet megkezdése után üvegházba visszük át és a növényeket a kezelés időpontjáig a következő állapotba kerülnek:

kukorica és ecsetpázsit: 2–3 leveles állapot
lencse: 3 normál levél
cukorrépa és torma: két jól kifejlett csíralevél

A kezelést az oldat porlasztásával vagy szuszpenzióban végezzük, miközben az edényeket forgótárcsán forgatjuk. Egy-egy edényre 1–1 ml oldatot permetezünk. A vizsgálandó vegyületek adagja 1/ és 8 kg/hektár.

A kikelés előtt végzett kezelés szerint az edényekben a bevetett talajfelületet kiszáradni hagyjuk, majd 1 cm magasságban az előbbi összetételű talajkeverékkel fedjük. Az edényeket kétszer naponta vizes locsolással öntözzük.

Kikelés után a kezelt növényeket megszáradni hagyjuk. A talajkeveréket végül az edények alsó részének vízzel töltött tálba való beállításával nedvesen tartjuk.

Mindkét esetben az edényeket 22–24 °C hőmérsékleten, 70–80% relatív nedvességtartalom mellett üvegházban tartjuk, emellett a növényeket egymást követően napi 17 órában a növények magasságában 5000–6000 lux mesterséges fényvel megvilágítjuk.

A kezelés megkezdésétől számított 3 hét múlva a növények számát az edényekben megszámláljuk és magasságukat mérjük.

Az eredményeket a kontroll növényekre vonatkoztatva %-os értékben az előző táblázatban ismertetjük:

Szabadalmi igénypontok:

1. Növényekre hormonális hatású és herbicidhatású készítmény, azzal jellemezve, hogy 0,01–95 súly%-ban valamely (I) általános képletű 1,2,4-oxadiazin-5-on-származékot – az (I) általános képletben a szubsztituensek jelentése a következő:

R hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

Ar 1–3 azonos vagy különböző halogénatommal helyettesített fenilcsoport vagy oxigén, kén vagy

nitrogén heteroatomot tartalmazó – adott esetben halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált – 5-tagú aromás heterociklusos csoport –,

5 továbbá hordozóanyagot, célszerűen agyagot, természetes vagy szintetikus szilícium-dioxidot, szénhidrogéneket és adott esetben felületaktív anyagot, célszerűen lignin-szulfonsavas sót, valamilyen alkil-aril-szulfonsavat, alkil-szulfo-borostyánkősavat, etoxilezett zsíralkoholt tartalmaz.

2. Eljárás az (I) általános képletű 1,2,4-oxadiazin-5-on-származékok előállítására – az (I) általános képletben a szubsztituensek jelentése az 1. igénypont szerintivel egyezik – azzal jellemezve, hogy

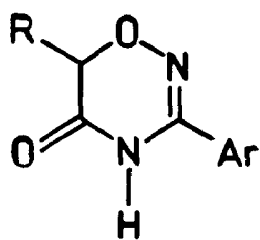
a) valamely (II) általános képletű vegyületet – a (II) általános képletben R és Ar jelentése az 1. igénypont szerinti, R₁ 1–4 szénatomos alkilcsoport – lúgos közegben 20–70 °C között reagáltatunk, vagy

b) valamely (III) általános képletű α-halogén-észtert – a (III) általános képletben R és R₁ jelentése a fenti és Y halogénatom – valamely (IV) általános képletű amid-oximmal – a (IV) általános képletben Ar jelentése a fenti – alkoholos közegben lúg jelenlétében 20 és 80 °C közötti hőmérsékleten reagáltatunk, vagy

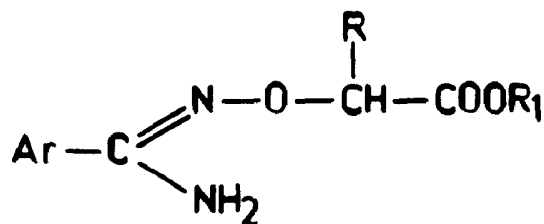
c) valamely (VI) általános képletű α-amino-oxiésztert – a (VI) általános képletben R és R₁ jelentése a fenti – valamely (VII) általános képletű imino-éter-sóval – a (VII) általános képletben Ar jelentése a fenti és HA egy molekula sósav, illetve egy molekula hidrogén-bór-fluorid – lúgos közegben 80 és 120 °C közötti hőmérsékleten reagáltatunk, vagy

d) valamely (IX) általános képletű vegyületet – a (XI) általános képletben R és Ar jelentése a fenti, X halogénatom – lúgos közegben 15–35 °C között reagáltatunk.

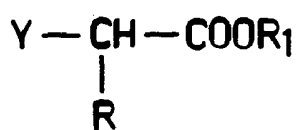
3 rajz



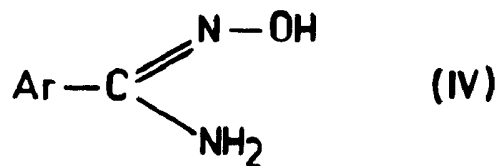
(I)



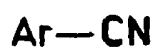
(II)



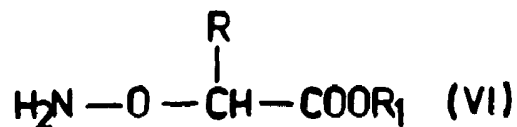
(III)



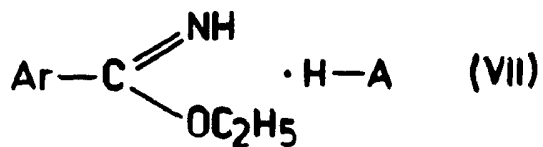
(IV)



(V)



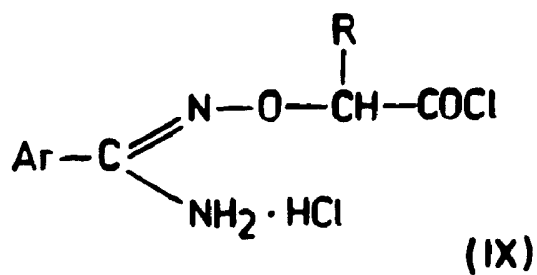
(VI)



(VII)



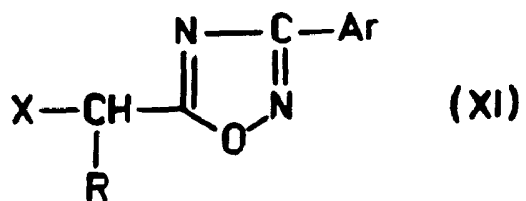
(VIII)



(IX)



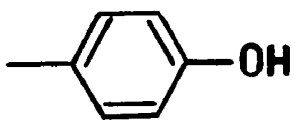
(X)



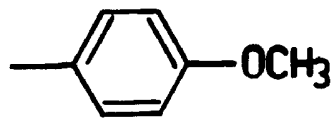
(XI)



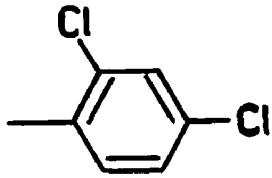
(XII)



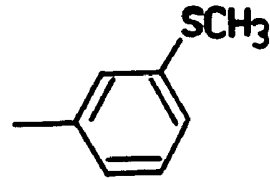
(1)



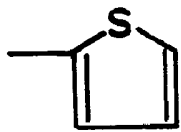
(2)



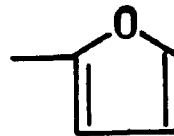
(3)



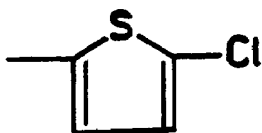
(4)



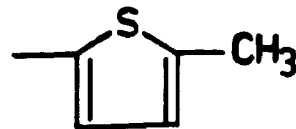
(5)



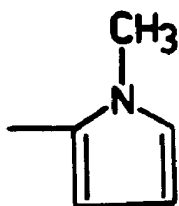
(6)



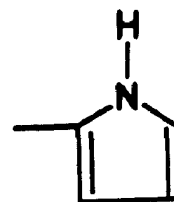
(7)



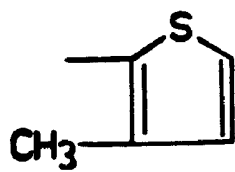
(8)



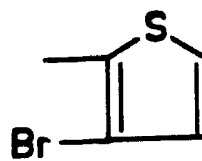
(9)



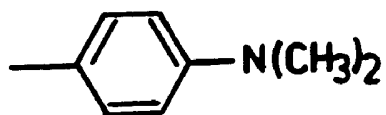
(10)



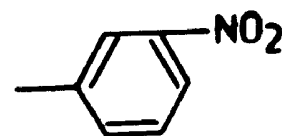
(11)



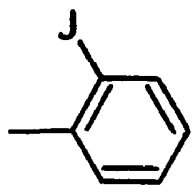
(12)



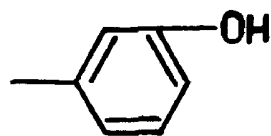
(13)



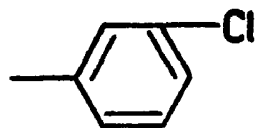
(14)



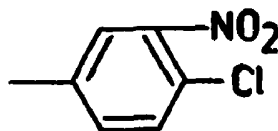
(15)



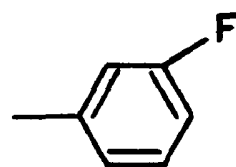
(16)



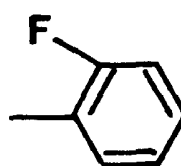
(17)



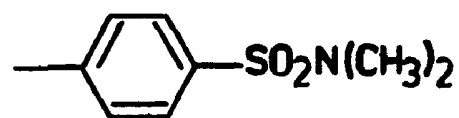
(18)



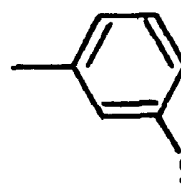
(19)



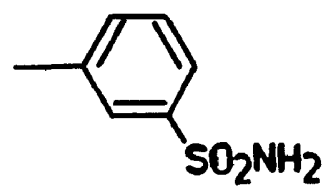
(20)



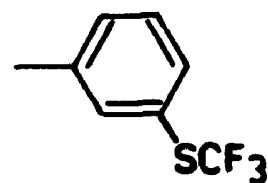
(21)



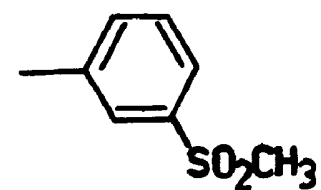
(22)



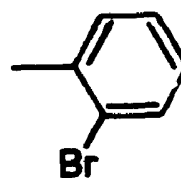
(23)



(24)



(25)



(26)