

(19) H U

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

199459 B



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(22) Bejelentés napja: 1988.06.28. (21) 3267/88

(30) Bejelentés elsőbbsége:
62-159741 87.06.29 JP

(51) Int.Cl.₅
C 07 D 413/04
A 01 N 43/80
A 01 N 43/36

(41) (42) Közzététel napja: 1989.06.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.02.28.

(72) Feltalálók:
KUME Toyohiko,
GOTO Toshio,
KAMOUCHI Atsumi,
YANAGI Akihiko,
YAGI Shigeki,
MIYAUCHI Hiroshi, Tokió (JP)

(73) Szabadalmas:
Nihon Tokushu Noyaku Seizo K.K. To-
kió (JP)

**(54) HATÓANYAGKÉNT 2,5-DIHDRO-PIRROL-SZÁRMAZÉKOKAT
TARTALMAZÓ HERBICID SZEREK ÉS ELJÁRÁS 2,5-DIHDRO-
-PIRROL-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA**

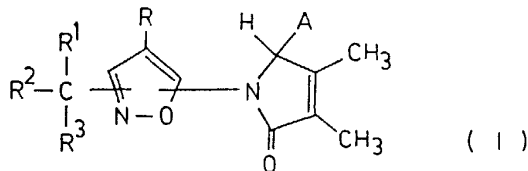
(57) KIVONAT

A találmány szerint alkalmazható 2,5-di-
hidro-pirrol-származékok (I) általános képle-
tében

R jelentése hidrogénatom, halogénatom
vagy 1—6 szénatomos alkilcsoport,
R¹, R², és R³ jelentése egymástól függetlenül
hidrogénatom, halogénatom, 1—6
szénatomos alkilcsoport vagy 1—6
szénatomos mono-halogén-alkil-cso-
port vagy

R² és R³ 4—6 szénatomos alkilén-csoportot ké-
pez, azzal a megszorítással, hogy
R¹, R² és R³ közül legalább egyik
jelentése hidrogénatomtól eltérő,

A jelentése hidroxilcsoport, halogén-
atom vagy 2—5 szénatomos alkil-
-karbonil-oxi-csoport.



HU 199459 B

A leírás terjedelme 16 oldal, 16 képlet, 3 reakcióvázlat

A találmány tárgya hatóanyagként 2,5-dihidro-pirrol-származékokat tartalmazó herbicid szer és eljárás 2,5-dihidro-pirrol-származékok előállítására.

Ismert, hogy bizonyos 2,5-dihidro-pirrol-származékok kártevőirtószerként felhasználhatók (23 965/1978. számú japán közrebo-csátási irat).

Azt találtuk, hogy az új (I) általános képletű 2,5-dihidro-pirrol-származékok, a képletben

R jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy 1—6 szénatomos alkilcsoport, R¹, R² és R³ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1—6 szénatomos alkilcsoport vagy 1—6 szénatomos monohalogén-alkil-csoport vagy

R² és R³ 4—6 szénatomos alkilcsoportot képez, azzal a megszorítással, hogy R¹, R² és R³ közül legalább egyik jelentése hidrogénatomtól eltérő, A jelentése hidroxilcsoport, halogénatom vagy 2—5 szénatomos alkil-karbonil-oxi-csoport,

kiváló herbicid, elsősorban szelektív herbicid hatással rendelkeznek.

Az (I) általános képletű vegyületek 2,5-dihidro-pirrol-gyűrűjének 2-es helyzetű szénatomja aszimmetrikus, és ennek megfelelően az (I) általános képletű vegyületek optikailag aktív izomer formájában is előfordulhatnak.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű 2,5-dihidro-pirrol-származékok előállíthatók, ha

a) A helyén hidroxilcsoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállításához (II) általános képletű vegyületet, a képletben

R, R¹, R² és R³ jelentése a fenti, redukálószerrel reagáltatunk inert oldószer jelenlétében, vagy

b) A helyén 2—5 szénatomos alkil-karbonil-oxi-csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállításához (Ia) általános képletű vegyületet, a képletben

R, R¹, R², R³ jelentése a fenti, (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk, a képletben

R⁴ jelentése 1—4 szénatomos alkilcsoport, Hal jelentése halogénatom, inert oldószer jelenlétében és adott esetben savmegkötőszer jelenlétében, vagy

c) A helyén halogénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállításához (Ia) általános képletű 2,5-dihidro-pirrol-származékot, a képletben

R, R¹, R² és R³ jelentése a fenti, halogénezőszerrel reagáltatunk inert oldószer jelenlétében.

Meglepő módon az (I) általános képletű 2,5-dihidro-pirrol-származékok lényegesen jobb szelektív herbicid hatással rendelkeznek, mint a technika állásából, például a 23 965/1978. számú japán közrebo-csátási irat

ból ismert vegyületek, és emellett a hasznos növények által jól elviselhetők.

Az (I) általános képlet 2,5-dihidro-pirrol-származékok közül előnyösek azok a vegyületek, amelyek képletében

5 R jelentése hidrogénatom, fluor-, klór- vagy brómatom vagy 1—4 szénatomos alkilcsoport,

10 R¹, R² és R³ jelentése hidrogénatom, fluor-, klór- vagy brómatom, 1—4 szénatomos alkilcsoport vagy 1—4 szénatomos mono-halogén-alkil-csoport,

A jelentése hidroxilcsoport, 2—4 szénatomos alkil-karbonil-oxi-csoport, valamint fluor- vagy klóratom.

15 Különösen előnyösek azok az (I) általános képletű 2,5-dihidro-pirrol-származékok, amelyek képletében

20 R jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

R¹, R² és R³ jelentése egymástól függetlenül metilcsoport, etilcsoport vagy klór-metil-csoport,

A jelentése hidroxilcsoport.

25 Külön kiemeljük a következő vegyületeket:

1-(3-terc-butil-izoxazol-5-il)-3,4-dimetil-2-hidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-pirrol-csoport,

1-(3-terc-butil-4-metil-izoxazol-5-il)-3,4-dimetil-2-hidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-pirrol-csoport,

30 1-(5-terc-butil-izoxazol-3-il)-3,4-dimetil-2-hidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-pirrol-csoport,

1-(5-(1,1-dimetil)-propil-izoxazol-3-il)-3,4-dimetil-2-hidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-pirrol-csoport,

35 1-(5-terc-butil-4-metil-izoxazol-3-il)-3,4-dimetil-2-hidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-pirrol-csoport,

1-(5-terc-butil-izoxazol-3-il)-2-klór-3,4-dimetil-2-hidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-pirrol-csoport.

40 Ha az a) eljárás során kiindulási anyagként például 1-(5-terc-butil-4-metil-izoxazol-3-il)-3,4-dimetil-malein-imidet és nátrium-borohidridet alkalmazunk, a reakció lefutása az A reakcióvázlattal szemléltethető.

45 Ha a b) eljárás során kiindulási anyagként például 1-(5-terc-butil-4-metil-izoxazol-3-il)-2-hidroxi-3,4-dimetil-5-oxo-2,5-dihidro-pirrolt és acetil-kloridot alkalmazunk, a reakció lefutása a B reakcióvázlattal szemléltethető.

50 Ha a c) eljárás során kiindulási anyagként például 1-(5-terc-butil-4-metil-izoxazol-3-il)-2-hidroxi-3,4-dimetil-5-oxo-2,5-dihidro-pirrolt és tionil-kloridot alkalmazunk, a reakció lefutása a C reakcióvázlattal szemléltethető.

55 Az a) eljárás során kiindulási anyagként alkalmazott vegyületeket a (II) általános képlet definiálja, a képletben

60 R, R¹, R² és R³ előnyös jelentése azonos az (I) általános képlet értelmezés során megadott jelentéssel.

A (II) általános képletű vegyületek újak, és előállíthatók, ha (VI) általános képletű

65 vegyületet, a képletben

R, R¹, R² és R³ jelentése a fenti, (VII) képlet 2,3-dimetil-maleinsav-anhidrid-del reagáltatunk.

A (VI) általános képletű vegyületek részben ismertek, és például az R helyén hidrogénatomot tartalmazó vegyületeket a 81 467/1982. számú japán közrebocsátási irat írja le. Példaként említhető a 3-amino-5-terc-butil-izoxazol és az 5-amino-3-terc-butil-izoxazol.

Az R helyén hidrogénatomtól eltérő csoportot tartalmazó (VI) általános képletű vegyületek újak, ezeket a (VIa) általános képlet definiálja, a képletben

R^a jelentése hidrogénatom kivételével azonos R jelentésével,

R¹, R² és R³ jelentése a fenti.

A (VIa) általános képletű vegyületek előállíthatók, ha (VIII) általános képletű vegyületet, a képletben

R^a, R¹, R² és R³ jelentése a fenti, hidroxilamin-hidrokloriddal reagáltatunk inert oldószer jelenlétében.

A (VIII) általános képletű vegyületek előállíthatók, ha a (IX) általános képletű vegyületet, a képletben

R¹, R² és R³ jelentése a fenti,

R⁶ jelentése rövidszénláncú alkilcsoport, (X) általános képletű vegyülettel reagáltatunk, a képletben

R^a jelentése a fenti, inert oldószer jelenlétében.

A (IX) és (X) általános képletű vegyületek ismertek. A (IX) általános képletű vegyületre példaként említhető a pivalszinsav-észter, a (X) általános képletű vegyületre példaként említhető a propionitril, n-butirolnitril és izovaleronitril.

Az R helyén hidrogénatomtól eltérő csoportot tartalmazó (VI) általános képletű vegyületek egy másik csoportja a (VIb) általános képlettel ábrázolhatók, a képletben

R¹, R², R³ és R^a jelentése a fenti.

A (VIb) általános képletű vegyületek előállíthatók, ha (XI) általános képletű vegyületet, a képletben

R^a, R¹, R², R³ és R⁶ jelentése a fenti, hidroxilamin-hidrokloriddal reagáltatunk.

A (XI) általános képletű vegyületek előállíthatók, ha (VIII) általános képletű vegyületet (XII) általános képletű vegyülettel reagáltatunk, a képletben

R⁶ jelentése a fenti,

hidrogén-klorid bevezetése közben.

A (XII) általános képletű vegyületek ismertek, példaként említhető a metanol és az etanol.

Az a) eljárás során redukálószerként alkalmazható például komplex fém-hidrogén-vegyület, így nátrium-borohidrid, nátrium-ciano-borhidrid, diborán, valamint borán-dimetil-amin-komplex, borán-piridin-komplex, borán-metil-szulfid-komplex, borán-tetrahidrofuran-komplex, királis aminosav-borán-kompleksek, lítium-alumínium-hidrid és izobutil-alumínium-hidrid.

A b) eljárás során kiindulási anyagként alkalmazott vegyületeket a (III) általános képlet definiálja, ahol

R⁴ jelentése előnyösen 1—2 szénatomos alkilcsoport.

A (III) általános képletű vegyületekre példaként említhető az acetil-klorid, amely általánosan ismert.

A c) eljárás során halogénezőszerként alkalmazható például a tionil-klorid.

Az a) eljárás megvalósítása során megfelelő hígítószer jelenlétében dolgozunk. Példaként említhető bármely inert szerves oldószer. Előnyösen alkalmazható a víz, alkohol (így metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, szek-butanol és terc-butanol), szénhidrogén (így hexán, benzol, toluol), halogénezett szénhidrogén (így diklór-metán és kloroform), éter (így dietil-éter, diizopropil-éter, di-n-propil-éter, di-n-butil-éter, tetrahidrofuran és dioxán), amid (így dimetil-formamid, dimetil-acetamid és 1,3-dimetil-2-imidazolidinon) és szulfoxid (így dimetil-szulfoxid és szulfolán).

Az a) eljárásnál a reakcióhőmérséklet bizonyos határok között változtatható. Általában mintegy —20°C és mintegy 80°C közötti, előnyösen mintegy 0—30°C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A reakciót általában légköri nyomáson valósítjuk meg, dolgozhatunk azonban ennél magasabb vagy alacsonyabb nyomásoknál is.

Az a) eljárás megvalósítása során a kívánt (Ia) általános képletű vegyületek a (II) általános képletű vegyületeknek a példaként megnevezett redukálószerrel történő redukálásával egyszerű módon előállíthatók.

A b) eljárás megvalósítása során hígítószerként alkalmazható például éter (így dioxán, vagy tetrahidrofuran), savamid (így dimetil-formamid vagy dimetil-acetamid és hexametil-foszforsav-diamid), és szulfoxid (így dimetil-szulfoxid).

A b) eljárás során előnyösen savmegkötőszerek jelenlétében dolgozunk. Savmegkötőszerként alkalmazható például alkálifém-hidrid, -hidroxid, -karbonát, -hidrogén-karbonát vagy -alkoholát, valamint tercier-amin, így trietil-amin, dietil-anilin, piridin, 4-dimetil-amino-piridin, 1,8-diaza-biciklo[5.4.0]undecén (DBU) és 1,4-diaza-biciklo[2.2.2]oktán (DBCO).

A b) eljárás során a reakcióhőmérséklet széles határok között változtatható, általában mintegy —30 és mintegy 80°C, előnyösen mintegy —20 és mintegy 50°C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A reakció megvalósítható légköri nyomáson, de alkalmazhatunk ennél nagyobb vagy alacsonyabb nyomásokat is.

A b) eljárás megvalósítása során a kívánt (Ib) általános képletű vegyület előállításához 1 mól (Ia) általános képletű vegyületet 1—1,5 mól (III) általános képletű ve-

gyülettel reagáltatunk, inert oldószerben, adott esetben savmegkötőszer jelenlétében.

A c) eljárás megvalósítása során higítószerként alkalmazható például szénhidrogén így benzol, toluol vagy xilol, és halogénezett szénhidrogén (így metilén-klorid, kloroform, széntetraklorid vagy klór-benzol).

A c) eljárás során a reakcióhőmérséklet széles határok között változtatható, általában mintegy -20°C és mintegy 150°C közötti, előnyösen mintegy $0-80^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A reakció megvalósítható légköri nyomáson, valamint ennél nagyobb vagy kisebb nyomásoknál is.

A c) eljárás megvalósítása során a kívánt (Ic) általános képletű vegyület könnyen előállítható az (Ia) általános képletű vegyületnek például tionil-kloriddal történő klórozásával.

A találmány szerinti készítmények felhasználhatók defoliánsként, deszikkánsként és gyomirtóként. Gyomok alatt itt a legáltalános értelemben minden olyan növényt kell érteni, amely olyan helyen nő, ahol ez nem volna kívánatos. Az, hogy a találmány szerinti készítmények totális vagy szelektív herbicidként működnek, lényegében a felhasznált mennyiségtől függ.

A találmány szerinti készítményeket felhasználhatjuk a következő növényekre:

Kétszikű gyomok: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chemopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotula, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Kétszikű kultúrák: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Egyszikű gyomok: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Egyszikű kultúrák: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

A találmány szerinti készítmények felhasználhatósága azonban nem korlátozódik az itt felsorolt növényekre, hanem ugyanilyen módon kiterjed más növényekre is.

A találmány szerinti készítményeket a koncentrációtól függően felhasználhatjuk totális gyomirtásra, például ipari létesítmények vagy vasúti vágányok környezetében, valamint fával beültetett vagy fátlán utak és terek környezetében. Ugyanígy felhasználhatók tartós

kultúrák, így erdők, dísz- és gyümölcsfák, szőlők, citrom-, dió-, banán-, kávé-, tea-, gummi-, olajpálma-, kakaó-, eper- és komlóültetvények gyomtalanítására és egyényári kultúrák szelektív gyomtalanítására.

A találmány szerint előállítható hatóanyagokat a szokásos készítményekké, így oldatokká, emulziókká, szuszpenziókká, porokká, porozószerrekké, habokká, pasztákká, oldható porokká, granulátumokká, aeroszolokká, hatóanyaggal átitatott természetes vagy mesterséges anyagokká alakíthatjuk. Felhasználhatók még polimer anyagokba töltött finomkapszulák és vetőmag-fedőmasszák, égőkészítmények, így füstölő patronok, dózisok és spirálok, valamint ULV készítmények formájában is.

Ezeket önmagában ismert módon állítjuk elő, például oly módon, hogy a hatóanyagot vivőanyagokkal, tehát folyékony oldószerekkel, nyomás alatt cseppfolyósított gázokkal és/vagy szilárd halmazállapotú hordozóanyagokkal összekeverjük, amikor is adott esetben felületaktív anyagokat, tehát emulgeátorokat és/vagy diszpergálószerreket és/vagy habképzőanyagokat is felhasználunk. Amennyiben vivőanyagként vizet használunk, az elegyhez segédoldószerként szerves oldószereket is adhatunk.

Folyékony oldószerként lényegében az alábbiak kerülhetnek szóba: aromás vegyületek, így xilol, toluol vagy alkil-naftalinok, klórozott aromás vagy klórozott alifás szénhidrogének, így klór-benzol, klór-etilén vagy metilén-klorid, alifás vagy aliciklikus szénhidrogének, így ciklohexán vagy paraffinok, például ásványolaj-frakciók, alkoholok, így butanol vagy glikol, valamint azok étere és észterei, ketonok, így acetone, metil-etil-keton, metil-izobutil-keton vagy ciklohexanon, erősen poláros oldószerek, így dimetil-formamid és dimetil-szulfoxid, valamint víz.

Cseppfolyósított gáz hordozóanyagokon itt olyan folyadékok értendők, amelyek légköri nyomáson és szobahőmérsékleten gáz-halmazállapotúak, például aeroszol-hajtógázok, így halogén-szénhidrogének, valamint bután, propán, nitrogén és szén-dioxid.

Szilárd hordozóként természetes köliszteket, így kaolint, agyagföldet, talkumot, krétát, kvarcot, attapulgitot, montmorillonitot vagy diatomaföldet, vagy mesterséges szervesetlen porokat, például magas diszperzításfokú kavasavat, alumínium-oxidot és szilikátokat alkalmazhatunk. A granulátumhoz szilárd hordozóanyagként például tört és frakcionált természetes kőzeteket, így például meszet, márványt, horzsakövet, szepiolitot, dolomitot, valamint szervesetlen és szerves lisztekből készített szintetikus granulátumokat és szerves anyagokból, így fűrészporból, kókuszdióhéjból, kukoricacsőből, és dohányszárból készített granulátumokat használhatunk fel. Emulgeátorként és/vagy habképzőanyag-

ként nemionos és anionos emulgeátorokat, így poli(oxi-etilén)-zsírsav-észtereket, poli(oxi-etilén)-zsíralkohol-étereket, például alkil-aril-poliglikol-étert, alkil-szulfonátokat, alkil-szulfátokat, aril-szulfonátokat, valamint tojásfehérje-hidrolizátumot, diszpergálószerként pedig lignin-szulfít-szennylúgot és metil-cellulózt használhatunk fel.

A készítményekben ragasztószereket is, így karboxi-cellulózt, természetes és mesterséges poralakú, szemcsés és látex formájú polimereket, így gumiarábikumot, poli(vinil-alkohol)-t, poli(vinil-acetát)-ot is felhasználhatunk.

Felhasználhatunk szerves pigmenteket, így például vas-oxidot, titán-oxidot, ferro-cián-kéket és szerves színezőanyagokat, így alizarin-, azo-, fém-ftalo-cianin-színezékeket, valamint biológiai nyomelemek, így a vas, a mangán, a bór, a réz, a kobalt, a molibdén, és a cink sóit is.

A készítmények általában 0,1–95 tömeg% előnyösen 0,5–90 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerinti készítmények felhasználhatók önmagukban vagy más herbicidekkel keverve tankkeverék vagy kész készítmény formájában.

A találmány szerinti készítményekhez keverhetjük még egyéb ismert hatóanyagokat, így fungicid, inszekticid, akaricid vagy nematocid hatású anyagokat, madárkártevés elleni védőanyagokat, tápanyagokat és talajjavító anyagokat is.

A hatóanyagokat a kereskedelmi forgalomba kerülő készítmények alakjában vagy az azokból előállított felhasználási formák, így alkalmazásra kész oldatok, emulziók, szuszpenziók, porok, paszták és granulátumok alakjában alkalmazhatjuk. Az alkalmazás a szokásos módon történik, azaz például öntözéssel, permetezéssel, porlasztással vagy porozással.

A találmány szerinti készítmények kihordhatók a növények kikelése előtt vagy után.

Vetés előtt a talajba is bedolgozhatók.

Az alkalmazott hatóanyag-mennyiség széles határok között változik. Lényegében az elérni kívánt hatás fajtájától függ. Általában 0,01–4 kg/ha, előnyösen 0,05–2 kg/ha hatóanyagot alkalmazunk.

A találmány szerinti készítmények előállítását és alkalmazását a példákkal világítjuk meg.

Előállítási példák

1. példa: (21. számú vegyület)

0,19 g nátrium-borohidridet szobahőmérsékleten kevertetés közben részletekben 2,54 g 1-(5-terc-butil-4-metil-izoxazol-3-il)-3,4-dimetil-malein-imid 100 ml metanolban felvett oldatához adagolunk. A reakcióelegyet 3 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetjük, majd 0,5 g ecetsavval elegyítjük. Az oldó-

szert csökkentett nyomáson lepároljuk. A maradékot kétszer 50 ml diklór-metánnal extraháljuk és az extraktumot vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldószert csökkentett nyomáson történő lepárlásával 2,13 g 1-(5-terc-butil-4-metil-izoxazol-3-il)-2-hidrox-3,4-dimetil-5-oxo-2,5-dihidro-pirrolt kapunk, $n_D^{20} = 1,5032$.

1A. példa: (1. számú vegyület)

1,24 g 1-(3-terc-butil-izoxazol-5-il)-3,4-dimetil-malein-imid 70 ml metanolban felvett oldatához szobahőmérsékleten kevertetés közben részletekben 0,11 g nátrium-borohidridet adagolunk. A reakcióelegyet 3 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetjük, majd 0,3 g ecetsavval elegyítjük. Az oldatot vákuumban bepároljuk. A maradékot kétszer 50 ml diklór-metánnal extraháljuk és vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldószert nyomás alatt történő ledesztillálásával 1,15 g 1-(3-terc-butil-izoxazol-5-il)-2-hidrox-3,4-dimetil-5-oxo-2,5-dihidro-pirrolt kapunk, olvadáspont 188–189,5°C.

2. példa: (26. számú vegyület)

0,34 g acetyl-klorid diklór-metánban felvett oldatát cseppenként kevertetés közben szobahőmérsékleten 1,0 g 1-(5-terc-butil-izoxazol-3-il)-2-hidrox-3,4-dimetil-5-oxo-2,5-dihidro-pirrol és 0,44 g trietilamin 30ml diklór-metánban felvett oldatához adagolunk. A reakcióelegyet 1 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetjük. A reakció lejártszódása után az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A maradékot kétszer 50 ml diklór-metánnal extraháljuk és vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldószert lepárlásával 1,13 g 2-acetoxi-1-(5-terc-butil-izoxazol-3-il)-3,4-dimetil-5-oxo-2,5-dihidro-pirrolt kapunk, $n_D^{50} = 1,4930$.

3. példa: (27. számú vegyület)

0,71 g tionil-kloridot cseppenként kevertetés közben szobahőmérsékleten 1,0 g 1-(5-terc-butil-izoxazol-3-il)-2-hidrox-3,4-dimetil-5-oxo-2,5-dihidro-pirrol 10 ml diklór-etánban felvett oldatához adagolunk. A reakcióelegyet 1 órán keresztül visszafolyatás közben forraljuk. Az oldószert és a felesleges tionil-kloridot csökkentett nyomáson lepároljuk. A maradékot 30 ml diklór-metánban oldjuk és vízzel hígítjuk. A reakcióelegyet kálium-karbonáttal meglúgosítjuk és diklór-metánnal extraháljuk. Az extraktumot vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. Így 1,54 g 1-(5-terc-butil-izoxazol-3-il)-2-klór-3,4-dimetil-5-oxo-2,5-dihidro-pirrolt kapunk, olvadáspont 115–116°C.

A fentiekkel analóg módon állíthatók elő az I. táblázatban felsorolt (Ia) általános képletű, és a (II) táblázatban felsorolt (Ib) általános képletű vegyületek.

1. táblázat

Vegyület sz.	R	R ¹	R ²	R ³	A	Op. (c) vagy n _D
1	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	188-189.5
2	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	OH	108-110
3	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	OH	99-103
4	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OH	105-106
5	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	OH	123-130
6	H	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -		OH	174-176
7	H	CH ₃	CH ₃	H	OH	178-180
8	H	F	F	F	OH	175-176
9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	n _D ²⁰ 1.5090
10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	OH	n _D ²⁰ 1.5109
11	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	OH	n _D ²⁰ 1.5010
12	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	OH	n _D ²⁰ 1.5135
13	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OH	115.5-116.5
14	CH ₃	F	F	F	OH	
15	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	n _D ²⁰ 1.5102
16	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	n _D ⁵⁰ 1.4874

2. táblázat

Vegyület sz.	R	R ¹	R ²	R ³	A	Op. (°C) vagy n _D
17	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	147-150
18	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	OH	112-113
19	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OH	106-107
20	H	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	OH	n _D ²⁰ 1.5185
21	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	n _D ²⁰ 1.5032
22	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	OH	n _D ²⁰ 1.5060
23	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	OH	n _D ²⁰ 1.5072
24	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₃	OH	n _D ²⁰ 1.4970
25	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OH	n _D ²⁰ 1.5177
26	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCCH}_3 \end{array}$	n _D ⁵⁰ 1.4930
27	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	115-116

4. példa: (kiindulási anyag előállítás)
1,54 g 3-amino-5-terc-butil-4-metil-izoxazolt és 1,64 g 2,3-dimetil-maleinsav-anhidridet 3 órán keresztül 30 ml jégecetben visszafolytatás közben forralunk. A reakció befejeződése után az ecetsavat és a felesleges savanhidridet bepároljuk. A maradékot 40 ml diklór-metánban oldjuk, 5 tömeg%-os kálium-karbonáttal, majd vízzel mossuk, és vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldószer csökkentett nyomáson történő lepárlásával 2,54 g 1-(5-terc-butil-4-metil-izoxazol-3-il)-3,4-dimetil-maleinimidet kapunk, $n_D^{20} = 1,5014$.

4A. példa (kiindulási anyag előállítás)
4,21 g 5-amino-3-terc-butil-izoxazolt és 4,16 g 2,3-dimetil-maleinsav-anhidridet visszafolytatás közben 60 ml jégecetben 3 órán keresztül forralunk. A reakció befejeződése után a jégecet és a felesleges savanhidridet ledesztilláljuk. A maradékot 100 ml diklór-metánban oldjuk, az oldatot 5 tömeg%-os kálium-karbonáttal, majd vízzel mossuk, és vízmentes magnéziumszulfáton szárítjuk. Az oldószer csökkentett nyomáson történő lepárlásával 6,93 g 1-(3-terc-butil-izoxazol-5-il)-3,4-dimetil-maleinimidet kapunk viszkózus olaj formájában.

5. példa: (a kiindulási vegyület előállítása)
3,86 g terc-butil-1-ciano-etil-ketont és 1,33 g vízmentes metanolt 40 ml vízmentes éterrel elegyítünk és hűtés közben jeges-konyhasós fűrdőn hidrogén-kloriddal telítjük. A reakcióelegyet a fenti hőmérsékleten tartjuk 3 órán keresztül, majd szobahőmérsékleten egy éjszakán keresztül. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk, és az imino-éter-hidrokloridot vízmentes éter hozzáadásával kristályosítjuk. A kristályokat szűrjük és közvetlen ezután 2,21 g hidroxilamin-hidroklorid és 5,61 g trietil-amin 40 ml metanolban felvett oldatához adjuk és a reakcióelegyet 1 órán keresztül visszafolytatás közben forraljuk. A reakció befejeződése után az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk és a maradékot 30 ml etanollal és 10 ml koncentrált sósavval elegyítjük. A reakcióelegyet 8 órán keresztül visszafolytatás közben forraljuk. A reakció befejeződése után az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A ma-

radékot kálium-karbonáttal lúgosítjuk, kétszer 30 ml diklór-metánnal extraháljuk és vízmentes kálium-karbonáton szárítjuk. Az oldószer lepárlásával 3,21 g 3-amino-5-terc-butil-4-metil-izoxazolt kapunk, olvadáspont 66–67,5°C.

6. példa: (kiindulási anyag előállítása)
32,0 g 60 tömeg%-os, olajos nátrium-hidridet az olaj eltávolítása érdekében száraz tetrahidrofuránnal mosunk, majd 300 ml száraz tetrahidrofuránban szuszpendálunk. 27,5 g száraz propionitrilt és 55,8 g metil-pivalátot adunk a szuszpenzióhoz és a reakcióelegyet a hidrogénfejlődés befejeződéséig visszafolytatás közben forraljuk. Ezután a reakcióelegyet lehűtjük, és a visszamaradó csekély mennyiségű nátrium-hidridet metanollal elbontjuk. Ezután mintegy 200 ml vizet adunk hozzá és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A maradékot vízzel elegyítjük és kétszer 200 ml diklór-metánnal extraháljuk a szennyezőanyagok eltávolítása érdekében. A vizes oldatot sósavval megsavanyítjuk, a felszabaduló olajos komponenst háromszor 200 ml diklór-metánnal extraháljuk és vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A maradékot csökkentett nyomáson desztillációval tisztítjuk. Így 45,1 g terc-butil-1-ciano-etil-ketont kapunk, forráspont: 80–82°C / 24 mbar, $n_D^{20} = 1,4085$.

7. példa: (a kiindulási anyag előállítása)
3,48 g terc-butil-1-ciano-etil-ketont, 2,26 g hidroxil-amin-hidrokloridot és 3,08 g nátrium-acetátot 3 órán keresztül 40 ml 95 tömeg%-os etanolban visszafolytatás közben forralunk. A reakció befejeződése után az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A maradékot kálium-karbonáttal lúgosítjuk, kétszer 30 ml diklór-metánnal extraháljuk és vízmentes kálium-karbonáton szárítjuk. Az oldószert csökkentett nyomáson lepárolva 3,15 g 5-amino-3-terc-butil-4-metil-izoxazolt kapunk, $n_D^{30} = 1,4935$.

A fenti eljárással állíthatók elő a 3. táblázatban felsorolt (VIa) általános képletű vegyületek és a 4. táblázatban felsorolt (VIb) általános képletű vegyületek.

3. táblázat

R	R ¹	R ²	R ³	Op. (°C) vagy n _D
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ³⁰ 1.4935 57 - 79
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₃	
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
CH ₃	F	F	F	
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	CH ₃	159-160

4. táblázat

R	R ¹	R ²	R ³	Op (°C) vagy n _D
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	66 - 67.5
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

50

Biológiai példák

A következő réldákban a 23 965/1978. számú japán közrebocsátási iratban leírt E-1 képletű vegyületet használjuk összehasonlító anyagként.

A példa (a talaj kezelése kikelés előtt)

A hatóanyagkészítmény előállítása:

hordozó: 5 tömegrész acetone

emulgeátor: 1 tömegrész benzil-oxi-poliglikol-éter

Emulgeálható koncentrátumot állítunk elő 1 tömegrész hatóanyagnak a fent megadott hordozóval és emulgeátorral történő elkeverésével. A készítmény adott mennyiségét vízzel, 0,5 tömeg% hatóanyagkoncentrációra hígítva kapjuk meg a vizsgálatához használt készítményt.

gítva kapjuk meg a vizsgálatához használt készítményt.

Cserepekbe (500 cm²) kukoricamagot ültetünk, majd *Chenopodium album* L., *Echinochloa crus-galli* és *Amaranthus blitum* magjaival kevert földet rétegezzük rá 1 cm vastagságban. A cserepeket üvegházba állítjuk, majd egy nap elteltével a talaj felületét bepermetezzük a hatóanyagkészítménnyel. A permetezéstől számított négy hét elteltével mérjük a herbicid hatást, és a haszonnövényre (kukorica) gyakorolt fitotoxikus hatást az alábbi 0–5 határú skálákkal.

A herbicid hatást a kezeletlen kontrollhoz hasonlított %-os gyomirtásban fejezzük ki.

17

5 legalább 95%
 4 legalább 80%, de kevesebb, mint 95%
 3 legalább 50%, de kevesebb, mint 80%
 2 legalább 30%, de kevesebb, mint 50%
 1 legalább 10%, de kevesebb, mint 30%
 0 kevesebb, mint 10%.

A fitotoxikus hatást a kukorica %-os károsodásában a kezeletlen kontrollhoz viszonyítva fejezzük ki:

A táblázat

Hatóanyag példaszáma	Hatóanyag mennyiség (kg/ha)	Herbicid hatás			Fitotoxikus hatás
		A	B	C	
9.	0,5	5	5	5	0
	0,25	5	5	4	0
17.	0,5	5	5	5	1
	0,25	5	5	5	0
E-1	0,5	1	1	0	0
	0,25	0	0	0	0

Megjegyzés: A: *Amaranthis blitum*

B: *Chenopodium album* L.

C: *Echinochloa crus-galli*.

B példa (herbicid hatás vizsgálata a levél kezelésével)

Termőtalajjal töltött cserepekbe (500 cm²) kukoricamagokat ültetünk, majd *Echinochloa crus-galli* és *Chenopodium album* L., magjaival kezelt földet terítünk rá 1 cm vastagságban. A cserepeket üvegházban tartjuk,

40 majd az elültetéstől számított 14 nap elteltével az A példa szerinti hatóanyagkészítménnyel egyenletesen bepermetezzük. A permetezéstől számított négy hét elteltével vizsgáljuk a herbicid hatást és a haszonnövényre (kukorica) gyakorolt fitotoxicitást az A példában megadott kiértékelés alapján. Az eredményeket a B táblázat tartalmazza.

Hatóanyag példaszáma	Hatóanyag mennyiség (kg/ha)	Herbicid hatás		Fitotoxikus hatás
		C	B	
21.	0,5	5	5	0
	0,25	5	5	0
E-1	0,5	2	2	0
	0,25	1	1	0

Megjegyzés: C : *Echinochloa crus-galli*

B : *Chenopodium album* L.

Készítmény előállítási példák
Szilárd hatóanyagból előállított készítmények (adatok tömeg%-ban)

1. Permetpor (diszpergálható por)

17. példa szerinti hatóanyag	10	20	35	50	65	85	90
dibutil-naftalin-szulfonát	5	5	5	1	1	1	.1
nátrium-lignin-szulfát	5	5	5	5	5	5	5
magas diszperzításfoku kovasav	5	5	5	5	5	5	5
természetes kőliszt	75	65	50	39	24	4	2

A hatóanyagot jól elkeverjük az adalékanyagokkal és porá őröljük. Felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel kever-

jük el, hogy a keletkező diszperzió a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

2. Emulziós koncentrátum

27. példa szerinti hatóanyag	5	15	25
xilol	75	65	55
ciklohexanon	10	1	10
kalcium-dodecil-benzol-szulfonát	5	5	5
nonil-fenol-poliglikoléter	5	5	5

A hatóanyagot jól elkeverjük az adalékanyagokkal és a keletkező emulziós koncentrátumot annyi vízzel hígítjuk, hogy a kelet-

35

kező keverés a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

3. Granulátum

6. példa szerinti hatóanyag	1	3	7	15	20
természetes kőliszt	10	10	10	5	5
homok (szemcseméret 0,5-1,0 mm)	80,3	86,2	92	78,5	73
polivinilacetát látex	0,7	0,8	1	1,5	2

A hatóanyagot a kőliszttel finomra őröljük. Keverőberendezésben a homokhoz hozzáadjuk a látexet, majd a hatóanyagkeveréket. A terméket forró levegővel szárítjuk.

45

juk, amely vízben szétesik és permetezhető szuszpenziót képez. Megfelelő eljárás például

4. Vízben diszpergálható granulátum

Az 1. példának megfelelő keveréket megfelelő eljárással olyan granulátummá alakít-

50

a) vízzel 1:1 arányban keverjük és permetezve szárítjuk,
b) örvényágyas granulátorba visszük és víz vagy vizes ragasztóoldat (dextrin) bepermetezése közben granuláljuk.

Folyékony hatóanyagból előállított készítmények (adatok tömeg%-ban)

1. Emulziós koncentrátum

9. példa szerinti hatóanyag	10	25	40	50	65	90
xilol	70	55	40	35	20	0
ciklohexanon	10	10	10	5	5	5
67 tömeg%-os, butanolos kalcium-dodecil-benzol-szulfonát	5	5	5	5	5	5
nonil-fenil-poliglikoléter	5	5	5	5	5	5

21

A hatóanyagot xilolban és ciklohexanonban oldjuk, és az emulgeátorral elkeverjük. Felhasználás előtt annyi vízzel hígítjuk, hogy

2. Granulátum

21. példa szerinti hatóanyag	1	5	10	15	20	25
granulált, szívóképes anyag	99	95	90	85	80	75

10

A hatóanyagot adott esetben oldat formájában a hordozóanyagra permetezzük és az oldószert vákuumban eltávolítjuk. A keletke-

a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

zett granulátumot a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok életterébe kihordjuk.

3. Permetpor (diszpergálható por)

10. példa szerinti hatóanyag	15	25	40
magas diszperzitásfoku kovasav	15	25	40
dibutil-naftalin-szulfonát	2	2	2
lignin-szulfonát	5	5	5
őrölt agyagföld	63	43	13

A hatóanyagot az adalékokkal jól elkeverjük és porrá őröljük. Felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel hígítjuk, hogy a keletkező diszperzió a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Herbicid szer, *azzal jellemezve*, hogy 0,1—95 tömeg% mennyiségben (I) általános képletű 2,5-dihidro-pirrol-származékot tartalmaz, a képletben

R jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy 1—6 szénatomos alkilcsoport, R¹, R² és R³ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1—6 szénatomos alkilcsoport vagy 1—6 szénatomos mono-halogén-alkil-csoport vagy

R² és R³ 4—6 szénatomos alkilcsoportot képez, *azzal a megszorítással*, hogy R¹, R² és R³ közül legalább egyik jelentése hidrogénatomtól eltérő,

A jelentése hidroxilcsoport, halogénatom vagy 2—5 szénatomos alkil-karbonil-oxi-csoport,

szilárd hordozóanyagok, célszerűen közetlisztek vagy mesterséges porok, és/vagy folyékony hígítószer, célszerűen poláros vagy apoláros oldószerek, és adott esetben felületaktív anyagok, célszerűen anionos vagy nem ionos emulgeáló és/vagy diszpergáló anyagok mellett.

2. Az 1. igénypont szerinti herbicid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű 2,5-dihidro-pirrol-származékot tartalmaz, amelynek képletében

R jelentése hidrogénatom, fluor-, klór-, brómatom, vagy 1—4 szénatomos alkilcsoport,

12

R¹, R² és R³ jelentése halogénatom, fluor-, klór-, brómatom, 1—4 szénatomos alkilcsoport vagy 1—4 szénatomos mono-halogén-alkil-csoport, A jelentése hidroxilcsoport, 2—4 szénatomos alkil-karbonil-oxi-csoport, valamint fluor- vagy klóratom.

3. Az 1. igénypont szerinti herbicid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű 2,5-dihidro-pirrol-származékot tartalmaz, amelynek képletében R jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

40 R¹, R² és R³ jelentése egymástól függetlenül metilcsoport, etilcsoport vagy klór-metil-csoport,

A jelentése hidroxilcsoport.

4. Eljárás (I) általános képletű 2,5-dihidro-pirrol-származékok előállítására, a képletben

R jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy 1—6 szénatomos alkilcsoport,

50 R¹, R² és R³ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1—6 szénatomos alkilcsoport vagy 1—6 szénatomos mono-halogén-alkil-csoport vagy

R² és R³ 4—6 szénatomos alkilcsoportot képez, *azzal a megszorítással*, hogy R¹, R² és R³ közül legalább egyik jelentése hidrogénatomtól eltérő,

A jelentése hidroxilcsoport, halogénatom vagy 2—5 szénatomos alkil-karbonil-oxi-csoport,

60 *azzal jellemezve*, hogy

a) A helyén hidroxilcsoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállításához (II) általános képletű vegyületet, a képletben

65 R, R¹, R² és R³ jelentése a fenti,

redukálószerrel reagáltatunk inert oldószer jelenlétében, vagy

b) A helyén 2—5 szénatomos alkil-karbonil-oxi-csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállításához (Ia) általános képletű vegyületet, a képletben

R, R¹, R², R³ jelentése a fenti, (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk, a képletben

R⁴ jelentése 1—4 szénatomos alkilcsoport,

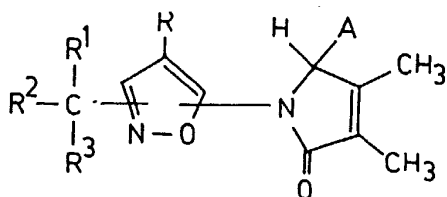
Hal jelentése halogénatom, inert oldószer jelenlétében és adott esetben savmegkötő szer jelenlétében, vagy

c) A helyén halogénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállításához (Ia) általános képletű 2,5-dihidro-pirrol-származékot, a képletben

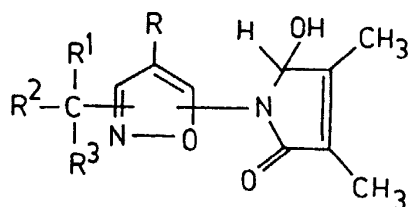
R, R¹, R² és R³ jelentése a fenti, halogénező szerrel reagáltatunk inert oldószer jelenlétében.

4 lap rajz képletekkel

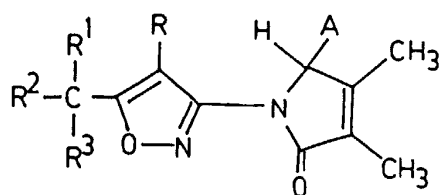
Int.Cl₅ C 07 D 413/04; A 01 N 43/80;
A 01 N 43/36



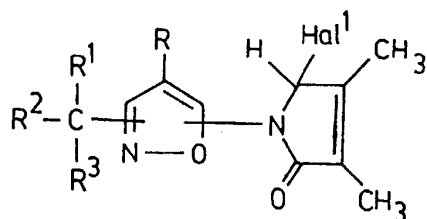
(I)



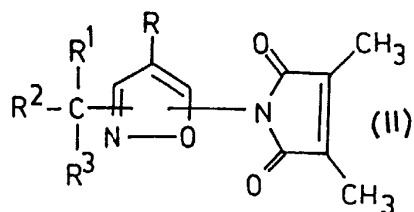
(I a)



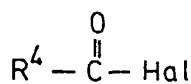
(I b)



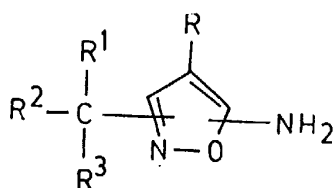
(I c)



(II)



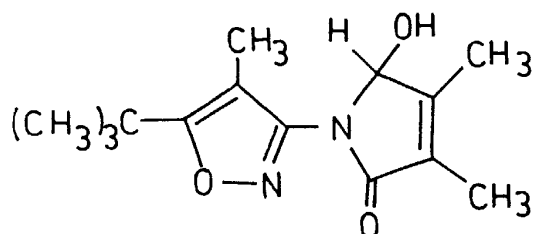
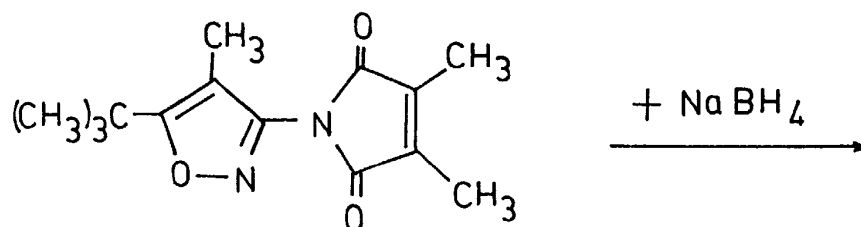
(III)



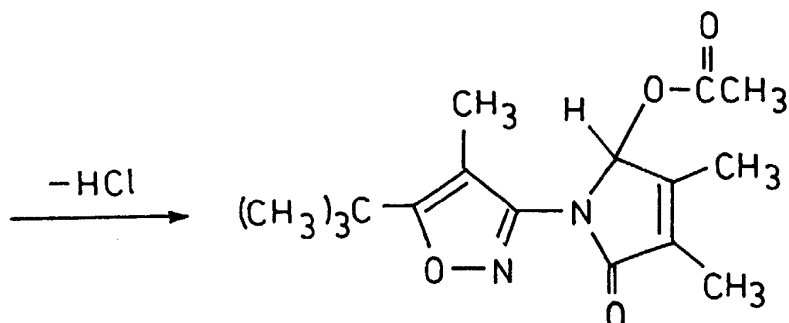
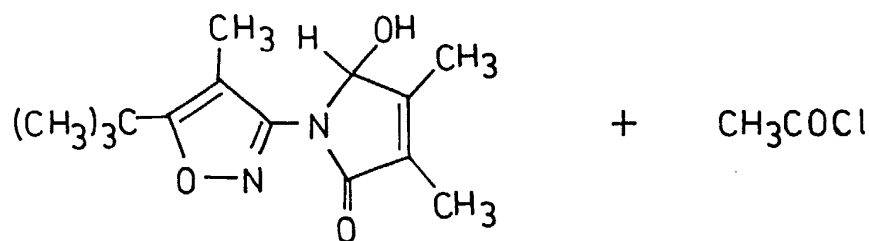
(VI)

Int.Cl₅ C 07 D 413/04; A 01 N 43/80;
A 01 N 43/36

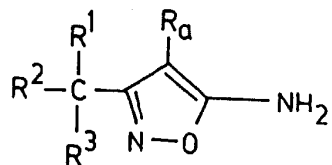
A₁ reakcióvázlat



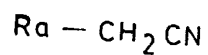
B₁ reakcióvázlat



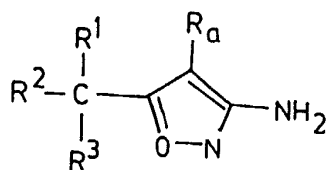
Int.Cl₅ C 07 D 413/04; A 01 N 43/80;
A 01 N 43/36



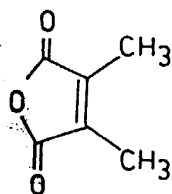
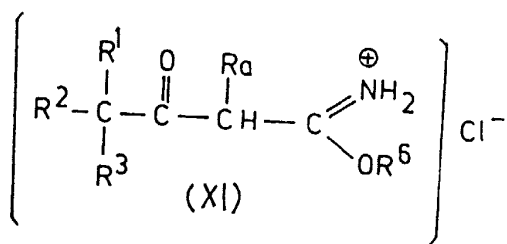
(VI a)



(X)



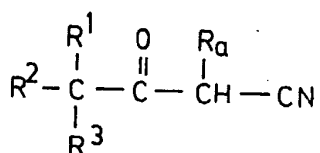
(VI b)



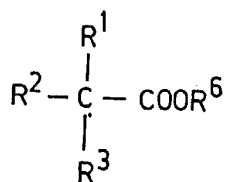
(VII)



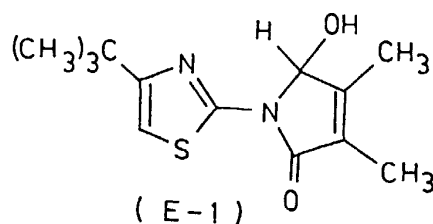
(XII)



(VIII)



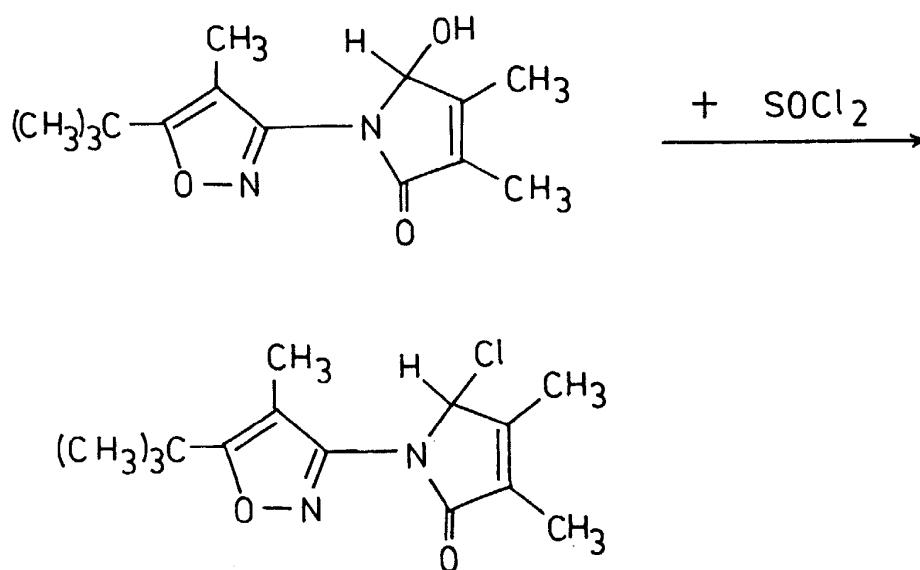
(IX)



(E-1)

Int.Cl₅ C 07 D 413/04; A 01 N 43/80;
A 01 N 43/36

C₁ reakcióvázlat



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető

№ 1073. Nyomdaipari vállalat, Ungvár