

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

(13)

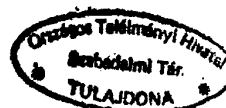
195077 B

(22) A bejelentés napja: 84.10.10. (21) 3805/84
(33) DE:
(32) 83.10.11.
(31) P 33 36 861.9

(51) Int.Cl.₄
A 01 N 43/50;
A 01 N 43/653;
A 01 N 43/08;
C 07 D 405/06

(41) (42) A közzététel napja: 1985.09.30.

(45) Megjelent: 1989.05.29.



(72) Feltalálók:

ELBE Hans-Ludwig, Wuppertal, JAUTELAT
Manfred BÜCHEL Karl Heinz, Burscheid,
BRANDES Wilhelm, Leichlingen, HÄNSSLER
Gerd, REINECKE Paul, Leverkusen, DE

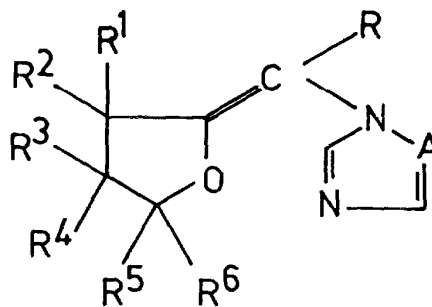
(73) Szabadalmaz:

BAYER AG., Leverkusen, DE

(54) HATÓANYAGKÉNT SZUBSZTITUÁLT AZOLIL-TETRAHIDRO- FURÁN-2-ILIDÉN-METÁN-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ FUNGICID SZEREK ÉS ELJÁRÁS SZUBSZTITUÁLT AZOLIL- -TETRAHIDROFURÁN-2-ILIDÉN-METÁN-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti készítmények hatóanyagainak (I) általános képletében
A jelentése nitrogénatom vagy -CH-csoport
R jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, alkil-
részében 1 vagy 2 szénatomos fenil-alkil-
csoport, ahol a fenilcsoport azonosan vagy
különbözően fluor-, klór- vagy brómatom-
mal egyszeresen vagy kétszeresen, vagy
trifluor-metoxi-csoporttal egyszeresen szub-
sztituálva lehet,
valamint ciklohexil-metil-csoport,
R¹ jelentése metilcsoport vagy etilcsoport,
R² jelentése metilcsoport vagy etilcsoport,
R³, R⁴, R⁵ és R⁶ jelentése hidrogénatom,



(I)

A találmány tárgya hatóanyagként szubsztituált azolil-tetrahidrofuran-2-ilidén-metán-származékokat tartalmazó fungicid szerek és eljárás szubsztituált azolil-tetrahidrofuran-2-ilidén-metán-származékok előállítására.

Ismert, hogy bizonyos azolil-alkenolok, így például a fenoxirészében szubsztituált 1-(imidazol-1-il)-, illetve 1-(1,2,4-triazol-1-il)-2-fenoxi-4,4-dimetil-1-pentén-3-ol jó fungicid tulajdonságokkal rendelkeznek. (29 28 967 DE közrebocsátási irat) Ismert továbbá, hogy a diszulfidok, így cink-etilén-1,2-biszditiokarbamát, előnyösen alkalmazhatók gombás növényi betegségek ellen. (R. Wegler: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 2, 50ff, Springer-Verlag, 1970) Az ismert vegyületek hatása azonban bizonyos esetekben, különösen alacsony felhasználási mennyiségek és koncentrációknál, nem mindig kielégítő.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű szubsztituált azolil-tetrahidrofuran-2-ilidén-metán-származékok, a képletben

A jelentése nitrogénatom vagy -CH- csoport
R jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, 2-6 szénatomos alkenilcsoport, alkilrészében 1 vagy 2 szénatomos fenil-alkil-csoport, ahol a fenilcsoport azonosan vagy különbözően fluor-, klór- vagy brómatommal egy- egyezően vagy kétszeresen vagy trifluor- metoxi-csoporttal egyezően szubsztituálva lehet,

valamint ciklohexil-metil-csoport,
R¹ jelentése metilcsoport vagy etilcsoport,
R² jelentése metilcsoport vagy etilcsoport,
R³, R⁴, R⁵ és R⁶ jelentése hidrogénatom, erős fungicid hatással rendelkeznek.

Az (I) általános képletű vegyületek két geometriai izomer formájában fordulhatnak elő, a kettős kötéshez kapcsolódó csoportok elrendeződésétől függően. Ezek általában

váltakozó izomerarányban fordulnak elő. A találmány oltalmi körébe esnek az egyes izomerek, valamint az izomerelegyek.

- Azt találtuk továbbá, hogy az (I) általános képletű szubsztituált azolil-tetrahidrofuran-2-ilidén-metán-származékok előállíthatók, ha egy (II) általános képletű azolil-(2-hidroxil-tetrahidrofuran-2-il)-metán-származékokból, a képletben
- 10 A, R és R¹-R⁶ jelentése a fenti, magas hőmérsékleten vizet vonunk el hígító-szer jelenlétében, és savas katalizátor jelenlétében.

- Meglepő módon az új (I) általános képletű szubsztituált azolil-tetrahidrofuran-2-ilidén-metán-származékok lényegesen erősebb fungicid hatást mutatnak, mint a technika állása szerint ismert, fenoxirészében szubsztituált 1-(imidazol-1-il)-, illetve 1-(1,2,4-triazol-1-il)-2-fenoxi-4,4-dimetil-1-pentén-3-olok, valamint a szintén ismert cink-etilén-1,2-biszditiokarbamát. A találmány szerint előállított vegyületek tehát a technika gazdagodását jelentik.

- 25 A találmány szerint előállítható szubsztituált azolil-tetrahidrofuran-2-ilidén-metán-származékokat az (I) általános képlet definiálja. Ebben a képletben

- A jelentése nitrogénatom vagy CH-csoport,
30 R előnyös jelentése 1-8 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, 2-6 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkenilcsoport, valamint adott esetben egy vagy két, fluor-, klór- vagy brómatommal, vagy egy trifluor- metoxi-csoporttal szubsztituált és alkilrészében 1-2 szénatomos fenil-alkil-csoport, R¹-R⁶ jelentése a fenti.

- 40 Az előállítási példákban szereplő vegyületeken kívül az alábbi (I) általános képletű vegyületeket soroljuk fel. (A felsorolásban A jelentése nitrogénatom vagy CH-csoport.)

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	3,4-diklór-benzil
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2-klór-4-fluor-benzil
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2-fluor-4-klór-benzil
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	4-bróm-benzil
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2,6-diklór-benzil
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2-klór-6-fluor-benzil
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	3-bróm-4-fluor-benzil
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-C ₃ H ₇ -n
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-C ₅ H ₁₁ -n
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-C ₆ H ₁₃ -n
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-C ₇ H ₁₅ -n

A táblázat folytatása

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2-klór-benzil
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2-fluor-benzil
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	4-klór-fenil-etil
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	3,4-diklór-benzil
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	2-klór-4-fluor-benzil
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	2-fluor-4-klór-benzil
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	2,6-diklór-benzil
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	2,6-diklór-benzil
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	4-bróm-benzil
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	4-(trifluor-metoxi)- -benzil
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	3-bróm-4-fluor-benzil
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	-CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	-C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	-C ₃ H ₇ -n
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	-C ₅ H ₁₁ -n
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	-C ₆ H ₁₃ -n
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	-C ₇ H ₁₅ -n
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	-CH-CH ₃ CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	2-klór-benzil
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	2-fluor-benzil
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	4-klór-fenil-etil

Ha kiindulási anyagként például 1-(4-klór-fenil)-2-(3,3-dimetil-2-hidroxi-tetrahydrofuran-2-il)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etánt használunk, a reakció lefutása az A reakcióvázlat-tal szemléltethető.

A találmány szerinti eljárás során kiindulási anyagként használt azolil-(2-hidroxi-tetrahydrofuran-2-il)-metán-származékokat a (II) általános képlet definiálja. Ebben a képletben A, R és R¹-R⁶ előnyös jelentése azonos az (I) általános képlet értelmezése során felsorolt előnyös jelentésekkel.

A (II) általános képletű azolil-(2-hidroxi-tetrahydrofuran-2-il)-metán-származékok még nem ismertek. Ezek a vegyületek előállíthatók, ha

(a) egy (III) általános képletű 2-azolil-metil-2-hidroxi-tetrahydrofuránt, a képletben

A és R¹-R⁶ jelentése a fenti,

egy (IV) általános képletű alkilezőszerrel reagáltatunk, a képletben

R jelentése a fenti,

Z jelentése egy elektronszívó lehasadó csoport, például halogénatom, p-metil-fenil-

-szulfonil-oxi-csoport, egy -O-SO₂-OR' vagy -NR₃'-csoport, vagy ehhez hasonló csoport, amelyekben

R' jelentése például adott esetben szubsztituált szénhidrogén-csoport, hígítószer jelenlétében és bázis jelenlétében.

Az (a) eljárás során hígítószerként inert szerves oldószereket használunk. Előnyösen alkalmazhatók az aromás szénhidrogének, így benzol, toluol vagy xilol; halogénezett szénhidrogének, így metilén-klorid, széntetraklorid, kloroform vagy klór-benzol; észterek, így ecet-észter; formamidok, így dimetil-formamid; valamint dimetil-szulfoxid.

Az (a) eljárás során bázis jelenlétében dolgozunk. Ehhez felhasználható bármilyen szokásos szerves vagy előnyösen szervetlen bázis, így alkálifémhidroxidok vagy alkálifémkarbonátok, például nátrium- vagy káliumhidroxid.

Az (a) eljárás során a reakcióhőmérséklet széles határok között változtatható. Általában 0-100°C közötti, előnyösen 20-100°C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

Az (a) eljárás megvalósításához 1 mól (III) általános képletű vegyületet előnyösen 1-1,2 mól alkilezőszerrel reagáltatunk. A (II) általános képletű köztitermek izolálásához a reakcióelegyet a szokásos módon feldolgozzuk.

Az (a) eljárás megvalósítható kétfázisú rendszerben is, például vizes nátrium- vagy káliumhidroxid/toluol vagy metilén-klorid rendszerben, adott esetben 0,1-1 mól fázis-transzfer katalizátor, így például ammónium- vagy foszfonium-vegyület, előnyösen benzil-dodecil-dimetil-ammonium-klorid vagy trietil-benzil-ammonium-klorid hozzáadásával.

Az (a) eljárás során kiindulási anyagként használt (III) általános képletű 2-(azolil-metil)-2-hidroxil-tetrahidrofuranok még szintén ismeretlenek. Ezek a vegyületek előállíthatók, ha

(b) egy (V) általános képletű 2-(azolil-metilén)-tetrahidrofuranra, a képletben

A és R^1 - R^6 jelentése a fenti, hígítószer jelenlétében és katalizátorként sav jelenlétében vizet addíciónálunk.

A (b) eljárás során hígítószerként bármilyen, vízzel elegyedő oldószer felhasználható. Előnyösen alkalmazhatók az alkoholok, így metanol vagy etanol; ketonok, így acetone; valamint a víz.

A (b) eljárás során katalizátorként sav jelenlétében dolgozunk. Ehhez felhasználható bármely szokásos szerves vagy szervetlen sav, előnyösen kénsav, sósav, salétromsav, metánszulfonsav és p-toluol-szulfonsav.

A (b) eljárás során a reakcióhőmérséklet széles határok között változtatható. Általában 0-100°C közötti, előnyösen 20-80°C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

Az (a) eljárás során további kiindulási anyagként használt (IV) általános képletű alkilezőszerek a szerves kémia ismert vegyületei.

A (b) eljárás során kiindulási anyagként használt (V) általános képletű 2-(azolil-metilén)-tetrahidrofuranok részben ismertek. (32 04 795 DE közrebocsátási irat) Ismeretlenek még az (Va) általános képletű 2-azolil-metilén-tetrahidrofuranok, a képletben A és R^3 - R^6 jelentése a fenti, R^1 és R^2 jelentése azonos az R^1 illetve R^2 csoport értelmezése során megadott csoportokkal, azzal a megszorítással, hogy a két csoport jelentése nem lehet egyidejűleg metilcsoport.

Az (V) általános képletű, illetve (Va) általános képletű 2-(azolil-metilén)-tetrahidrofuranok előállíthatók, ha

(c) egy (VI) általános képletű halogén-ketont, a képletben

R^1 - R^6 jelentése a fenti, Hal és Hal' jelentése halogénatom, előnyösen klór- vagy bromatom,

egy (VII) általános képletű azollal reagáltatunk, a képletben

A jelentése a fenti, hígítószer jelenlétében és savmegkötőszer jelenlétében.

A (c) eljárás során hígítószerként inert szerves oldószereket használunk. Előnyösen alkalmazhatók a ketonok, így dietilketon, és különösen az acetone és metil-etil-ketone; a nitrilek, így propionitril, különösen az acetonnitril; az alkoholok, így etanol vagy izopropanol; éterek, így tetrahidrofuran vagy dioxán; aromás szénhidrogének, így toluol, benzol vagy klórbenzol; formamidok, előnyösen dimetilformamid; valamint halogénezett szénhidrogének.

A (c) eljárás során savmegkötőszer jelenlétében dolgozunk. Ehhez felhasználható bármely szokásos szervetlen vagy szerves savmegkötőszer, így alkálifém-karbonátok, például nátrium-karbonát, kálium-karbonát és nátrium-hidrogén-karbonát, vagy rövid szénláncú terciér alkil-aminok, cikloalkil-aminok, vagy aralkil-aminok, például trietil-amin, N,N-dimetil-ciklohexil-amin, diciklohexil-amin, N,N-dimetil-benzil-amin, valamint piridin és diaza-biciklooktán.

Előnyösen az azol megfelelő feleslegét alkalmazzuk.

A (c) eljárás során a reakcióhőmérséklet széles határok között változtatható. Általában mintegy 20-150°C közötti, előnyösen 60-120°C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A (c) eljárás megvalósításához 1 mól (VI) általános képletű vegyületet, előnyösen 1-4 mól (VII) általános képletű azollal és 1-4 mól savmegkötőszerrel reagáltatunk. A kapott (V), illetve (Va) általános képletű vegyületet a szokásos módon izoláljuk.

A (c) eljárás során kiindulási anyagként használt (VI) általános képletű halogén-ketonok részben ismertek (32 04 788 DE közrebocsátási irat). Nem ismertek még a (VIa) általános képletű halogén-ketonok, a képletben Hal, Hal', R^3 - R^6 és R^1 és R^2 jelentése a fenti.

A (VI) általános képletű, illetve (VIa) általános képletű halogén-ketonok előállíthatók, ha

(d) egy (VIII) általános képletű 2-(klór-metilén)-tetrahidrofuran, a képletben

R^1 - R^6 jelentése a fenti,

egy (IX) általános képletű savas vegyülettel reagáltatunk, a képletben

Hal jelentése a fenti,

adott esetben hígítószer jelenlétében.

A (d) eljárás során hígítószerként inert szerves oldószereket használunk. Előnyösen alkalmazhatók az aromás szénhidrogének, így toluol, benzol vagy klórbenzol; formamidok, így dimetil-formamid; nitrilek, így acetonnitril; és halogénezett szénhidrogének, így metilén-klorid.

A (d) eljárás során a reakcióhőmérséklet széles határok között változtatható. Általában 0-150°C közötti, előnyösen 10-120°C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

Bizonyos (VI) általános képletű, illetve (VIa) általános képletű halogén-ke-tonok előállíthatók úgy is, hogy megfelelő szubsztituált ke-tonokat, illetve telítetlen ke-tonokat a szokásos módon halogénezőszerezrel, például brómmal, brómhidrogénnel, vagy szulfuril-kloriddal reagáltatunk. (Lásd az előállítási példákat.)

A (c) eljárás során további kiindulási anyagként használt (VII) általános képletű azolok a szerves kémia általánosan ismert vegyületei.

A (d) eljárás során kiindulási anyagként használt (VIII) általános képletű 2-(klór-metilén)-tetrahidrofuranok részben ismertek (32 04 692 DE közrebocsátási irat). Nem ismertek még a (VIIIa) általános képletű 2-(klór-metilén)-tetrahidrofuranok, a képletben R^1 és R^2 , valamint R^3 - R^6 jelentése a fenti.

A (VIII) általános képletű, illetve (VIIIa) általános képletű 2-(klór-metilén)-tetrahidrofuranok előállíthatók, ha például (e) egy (X) általános képletű 1,1,5-triklór-pentén-származékot, a képletben R^1 - R^6 jelentése a fenti, vagy egy (XI) általános képletű 1,1,1,5-tetra-klór-pentán-származékot, a képletben R^1 - R^6 jelentése a fenti, karboxilátokkal, előnyösen vízmentes nátrium-acetáttal és bázissal, előnyösen alkálifém-alkoholátokkal reagáltatunk, hígítószer jelenlétében.

Az (e) eljárás során hígítószerként inert szerves oldószereket használunk. Előnyösen alkalmazhatók a formamidok, így dimetil-formamid; nitrilek, így acetónitril; valamint halogénezett szénhidrogének.

Az (e) eljárás során a reakcióhőmérséklet széles határok között változtatható. Általában 20-150°C közötti hőmérsékleten, előnyösen az alkalmazott oldószer forráspontján dolgozunk.

Az (e) eljárás megvalósításához 1 mól (X) általános képletű, illetve (XI) általános képletű vegyületet előnyösen 1-2 mól karboxiláttal és 1-2 mól bázissal reagáltatunk. A kívánt végeredmény izolálását a szokásos módon végezzük.

A (d) eljárás során további kiindulási anyagként használt (IX) általános képletű savas vegyületek a szerves kémia ismert vegyületei.

Az (e) eljárás során kiindulási anyagként használt (X) általános képletű, illetve (XI) általános képletű vegyületek a szerves kémia ismert vegyületei, illetve ismert módon könnyen előállíthatók.

A találmány szerinti eljárás során hígítószerként inert szerves oldószereket használunk. Előnyösen alkalmazhatók az aromás szénhidrogének, így toluol, benzol, xilol, klór-benzol vagy diklór-benzol; valamint halogénezett alifás szénhidrogének, így diklór-etán.

A találmány szerinti eljárás során savas katalizátor jelenlétében dolgozunk. Előnyösen alkalmazhatók az alifás és aromás szulfonsavak, így p-toluol-szulfonsav vagy metán-szulfonsav, amelyek adott esetben polimer formában kötődtek lehetnek.

A találmány szerinti eljárás során a reakcióhőmérséklet széles határok között változtatható. Általában mintegy 50-150°C közötti, előnyösen 80-120°C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A találmány szerinti eljárás megvalósításához 1 mól (II) általános képletű vegyületet katalitikus mennyiségű savas katalizátorral hozzuk össze. Az (I) általános képletű vegyületet a szokásos módon izoláljuk.

A találmány szerint felhasználható hatóanyagok erős fungicid hatással rendelkeznek és fitopatogén gombák ellen felhasználhatók. A hatóanyagok a növényvédelemben felhasználhatók.

A találmány szerinti készítmények a növényvédelemben felhasználhatók a Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes ellen.

A találmány szerint felhasználható hatóanyagok jó kompatibilitása a növénybetegségek leküzdéséhez szükséges koncentrációban lehetővé teszi a föld feletti növényrészek, a vetőmagvak és a talaj kezelését.

A találmány szerinti készítmények különösen jó eredménnyel felhasználhatók a Sphaerotheca-fajok, így a valódi uborkalisztharmat (Sphaerotheca fuliginea) kórokozója, valamint Botrytis-fajok, így a szürkepenész (Botrytis cinerea) kórokozója, valamint gabonabetegségek, így Erysiphe graminis, rozsdásodás, Septoria, Cochliobolus sativus, Pyrenophora teres vagy Pyrenophora graminea, rizs-betegségek, így Pyricularia oryzae és Pellicularia sasakii ellen. A találmány szerint felhasználható hatóanyagok ezen kívül széles és kiváló fungicid hatást mutatnak, in vitro körülmények között.

Külön ki kell emelni, hogy a találmány szerint felhasználható hatóanyagok nemcsak protektív hatással rendelkeznek, hanem részben szisztemikus hatással is. Ez lehetővé teszi, hogy a növényeket megvédjük a gombás fertőzések ellen úgy is, hogy a hatóanyagokat a talajon vagy a gyökéren keresztül, illetve a vetőmag vagy a növény föld feletti részeinek kezelésével hordjuk.

A találmány szerinti eljárással előállítható hatóanyagokat a szokásos készítményekké, így oldatokká, emulziókká, permetporokká, szuszpenziókká, porokká, porozószerekké, habokká, pasztákká, oldható porokká, granulátumokká, aeroszolokká, szuszpenziós-emulziós koncentrátumokká vagy vetőmagporokká alakíthatjuk. Felhasználhatók még hatóanyaggal átitatott természetes és szintetikus anyagok, polimer anyagokba töltött finomkapszulák és vetőmag fedőmasszák, valamint égő-

töltetek, így füstölőpatronok, -dózisok, -spirálok és egyébek, valamint ULV-hideg- és meleg-ködképző 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 diszpergálószerkeket 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 szénhidrogének, így ciklohexán vagy paraffinok, például ásványolajfrakciók; alkoholok, így butanol vagy glikol, valamint azok étereit és észterei; ketonok, így acetont, metil-etil-ketont, metil-izobutil-ketont vagy ciklohexanont; erősen poláros oldószerek, így dimetil-formamid és dimetil-szulfoxid, valamint víz.

Cseppfolyósított gáz hordozóanyagokon olyan folyadékok értendők, amelyek légköri nyomáson és szobahőmérsékleten gázhalmazállapotúak, például aeroszolhajtógázok, így halogén-szénhidrogének, valamint bután, propán, nitrogén és széndioxid.

Szilárd hordozóként természetes köliszteket, így kaolint, agyagföldet, talkumot, krétát, kvarcot, attapulgitot, montmorillonitot vagy diatomaföldet, vagy mesterséges szerves 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 szerves és szerves lisztekből készített szintetikus granulátumokat, és szerves anyagokból, így fűrészporból, kókuszdióhéjból, kukoricacsőből és dohányszárból készített granulátumokat használhatunk fel. Emulgeátorként és/vagy habképző anyagként nemionos és anionos emulgeátorokat, így poli(oxi-etilén)-zsírsav-észtereket, poli(oxi-etilén)-zsíralkohol-étereket, például alkil-aril-poli(glikol-éter)-t, alkil-szulfonátokat, alkil-szulfonátokat, aril-szulfonátokat, valamint tojásfehérje-hidrolizátumot; diszpergálószerként pedig lignin-szulfid-szennylúgot és metil-cellulózt használhatunk fel.

A készítményekben ragasztószereket is, így karboxi-metil-cellulózt, természetes és szintetikus poralakú, szemcsés és látex formájú polimereket, így gumiarábikumot, poli(vinil-alkohol)-t, poli(vinil-acetát)-ot, természetes foszfolipideket, így kefalint vagy lecitint és szintetikus foszfolipideket is felhasználunk.

nálhatunk. További adalékok lehetnek az ásványi és vegetábilis olajok.

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

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

A találmány szerinti készítményekhez ismert hatóanyagokat, így fungicid, baktericid, inszekticid, akaricid, nematocid vagy herbicid hatású anyagokat, a madarakat elriasztó vegyületeket, a növényi növekedést szabályozó anyagokat, tápanyagokat és a talajszerkezetet javító anyagokat is keverhetünk.

A hatóanyagokat a kereskedelmi forgalomban kerülő készítmények alakjában vagy az azokból további hígítással 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, porozással, szórással, száraz csávázással, nedves csávázással, áztatási csávázással vagy inkrusztálással.

Növényrészek kezelése során a felhasználásra kerülő készítmény hatóanyagkoncentrációja széles határok között változhat, általában 1 és 0,0001 tömeg%, előnyösen 0,5 és 0,001 tömeg% közé esik.

Vetőmag csávázásakor 1 kg vetőmagra általában 0,001-50 g hatóanyagot, előnyösen 0,01-10 g hatóanyagot alkalmazunk.

Talajkezeléshez 0,00001-0,1 tömeg%, előnyösen 0,0001-0,02 tömeg% mennyiségű hatóanyagot juttatunk a talajba.

Előállítási példák

1-2. példa

A I-1 képletű vegyület (A forma) és a I-2 képletű vegyület (B forma) előállítása

5 g (0,0155 mól) 1-(4-klór-fenil)-2-(3,3-dimetil-2-hidroxi-tetrahydrofuran-2-il)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etánt 100 ml toluolban oldunk, 0,5 g p-toluol-szulfonsavval elegyítjük, és 2 órán keresztül vízleválasztón visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegyet lehűtjük, vízzel mossuk, nátrium-szulfáton szárítjuk és vákuumban bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográfiásan (Kiesel-gél, ecetészter/ciklohexán 3:1) tisztítjuk. Így 2,8 g (az elméleti 59,6%-a) 1-(4-klór-fenil)-2-(3,3-dimetil-tetrahydrofuran-2-ilidén)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etánt kapunk (A forma), amelyek olvadáspontja 89°C, valamint 0,4 g (az elméleti 8,5%-a) 1-(4-klór-fenil)-2-(3,3-dimetil-tetrahydrofuran-2-ilidén)-2-(1,2,4-triazol-1-

-il)-etánt kapunk, (B forma) amelynek olvadáspontja 175-177°C.

A kiindulási anyagok előállítása:

A (II-1) képletű vegyület előállítása

10,3 g (0,052 mól) 3,3-dimetil-2-hidroxi-2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-tetrahydrofuránt, 9,9 g (0,052 mól) kálium-hidroxidot és 8,4 g (0,052 mól) 4-klór-benzil-kloridot 100 ml dimetil-szulfid és 6 ml víz elegyében 2 órán keresztül 30°C hőmérsékleten kevertetünk. Ezután a reakcióelegyet vízre öntjük, és etil-acetáttal extraháljuk. A szerves fázist nátrium-szulfáton szárítjuk és bepároljuk. A maradék N-hexánnal eldörzsölve kristályosodik. Így 6,6 g (az elméleti 39,5%-a) 1-(4-klór-fenil)-2-(3,3-dimetil-2-hidroxi-tetrahydrofurán-2-il)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etánt kapunk, amelynek olvadáspontja 98°C.

A (III-1) képletű vegyület előállítása

30 g (0,17 mól) (3,3-dimetil-tetrahydrofurán-2-ilidén)-(1,2,4-triazol-1-il)-metánt és 100 g koncentrált sósavat 300 ml metanolban 4 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetünk. A reakcióelegyet ezután vákuumban bepároljuk, a maradékot vízben felvesszük, hígított nátronlúggal pH=7-8 közé állítjuk és metilén-kloriddal extraháljuk. A szerves fázist vízzel mossuk, nátrium-szulfáton szárítjuk és vákuumban bepároljuk. Így 30,7 g (az elméleti 93%-a) 3,3-dimetil-2-hidroxi-2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-tetrahydrofuránt kapunk, amelynek olvadáspontja 93-95°C.

A (V-1) képletű vegyület előállítása

85 g (1,23 mól) 1,2,4-triazolt és 464 g (33,6 mól) kálium-karbonátot 2,5 liter acetóban felvesszük. Szobahőmérsékleten hűtés nélkül kevertetés közben 220 g (1,12 mól) 1,5-diklór-3,3-dimetil-2-pentanont csepegtetünk hozzá. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 2 órán keresztül visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegyet ezután lehűt-

jük, lenuccsoljuk és az anyalúgot vákuumban bepároljuk. A maradékot metilén-kloridban felvesszük, vízzel mossuk, nátrium-szulfáton szárítjuk és bepároljuk. A maradékot petroléterrel elkeverjük, leszűrjük és vákuumban 50°C hőmérsékleten szárítjuk. Így 145,3 g (az elméleti 56,5%-a) (3,3-dimetil-tetrahydrofurán-2-ilidén)-(1,2,4-triazol-1-il)-metánt kapunk, amelynek olvadáspontja 47°C.

A (VI-1) képletű vegyület előállítása

476 g (3,25 mól) 2-(klór-metilén)-3,3-dimetil-tetrahydrofuránban jeges hűtés közben erős klór-hidrogén-gáz áramot vezetünk. A gáz teljes mértékben abszorbeálódik, és a belső hőmérséklet 30°C-ra emelkedik. Teljes telítés után a reakcióelegyet 2 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetjük. A felesleges klór-hidrogént először vízsugárpumpával szivattyújuk, majd erős vákuumban ledestilláljuk. Így 531 g (az elméleti 90%-a) 1,5-diklór-3,3-dimetil-2-pentanont kapunk, amelynek forráspontja 85-90°C/0,3 mbar.

A (VIII-1) képletű vegyület előállítása

806 g (4 mól) 1,1,5-triklór-3,3-dimetil-1-pentént 360 g (4,4 mól) vízmentes nátrium-acetáttal 1 liter dimetilformamidban 6 órán keresztül visszafolyatás közben forralunk. Lehűtés után mintegy 100°C hőmérsékletnél 1,6 liter (8 mól) 30%-os, metanolos nátrium-metilát oldatot csepegtetünk hozzá, és a reakcióelegyet további 4 órán keresztül visszafolyatás közben forraljuk. A hideg oldatot ezután vízre öntjük, és metilén-kloriddal többször extraháljuk. Az oldat megszáritása és az oldószer ledestillálása után 654 g termék marad vissza, amelyet egy kolonnán frakcionálunk. Így 522 g (az elméleti 89%-a) 2-klór-metilén-3,3-dimetil-tetrahydrofuránt kapunk, amelynek forráspontja 84-87°C/20 mbar.

40 Analóg módon állíthatók elő a következő (I) általános képletű vegyületek:

Pld. sz.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R	A	O.p. (°C), ill. n _D ²⁰
I-3	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	2,4-diklór-benzil	N	1,5607/A forma
I-4	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	2,4-diklór-benzil	N	78/B forma
I-5	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2,4-diklór-benzil	N	69-70/A forma
I-6	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2,4-diklór-benzil	N	106/B forma
I-7	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-C ₄ H ₉	N	1,4959/A forma
I-8	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	ciklohexil-metil	N	1,5158/A forma
I-9	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	ciklohexil-metil	N	118
I-10	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	4-klór-benzil	CH	1,5616
I-11	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2,4-diklór-benzil	CH	1,5672
I-12	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	4-fluor-benzil	CH	1,5429
I-13	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	benzil	CH	1,5530
I-14	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-C ₄ H ₉	CH	1,5016
I-15	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	CH	1,5163
I-16	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	4-klór-benzil	N	70-75/A forma
I-17	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	4-klór-benzil	N	60-65
I-18	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	4-klór-benzil	CH	1,5574
I-19	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	4-fluor-benzil	CH	1,5441

13

14

A táblázat folytatása

Pld. sz.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R	A	O ₂ p. (°C), ill. n _D ²⁰
I-20	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	4-bróm-benzil	CH	1,5726
I-21	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	3-klór-4-fluor-benzil	N	1,5471
I-22	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	4-(trifluor-metil-oxi)-benzil	N	viszkózus olaj
I-23	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	4-(trifluor-metil-tio)-benzil	N	viszkózus olaj
I-24	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	3,4-diklór-benzil	N	74
I-25	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2-klór-benzil	N	54
I-26	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	4-(trifluor-metil-tio)-benzil	CH	viszkózus olaj
I-27	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	4-fluor-benzil	N	70-74

Az 1. példában ismertetett módon állíthatók elő a következő (II) általános képletű vegyületek:

Pld. sz.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R	A	O ₂ p. (°C) ill. n _D ²⁰
II-2	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-C ₄ H ₉	N	1,4888
II-3	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	ciklohexil-metil	N	109
II-4	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2,4-diklór-benzil	N	123-125
II-5	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	4-klór-benzil	N	1,5349
II-6	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	2,4-diklór-benzil	N	1,5368
II-7	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	4-klór-benzil	CH	130-132
II-8	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-C ₄ H ₉	CH	1,4913
II-9	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	2,4-diklór-benzil	CH	164
II-10	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	4-fluor-benzil	CH	144-145
II-11	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	CH	1,5065
II-12	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	benzil	CH	135-136

Az 1. példában ismertetett módon állíthatók elő a következő (III) általános képletű vegyületek:

Példa-szám	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	A	Olvadáspont (°C)
III-2	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	N	88
III-3	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH	107-108

Az 1. példában ismertetett módon állítjuk elő a következő (Va) általános képletű vegyületeket:

Példa-szám	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	A	törésmutató (n _D ²⁰)
Va-1	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	N	1,5219
Va-2	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	N	1,5237
Va-3	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ Br	H	N	1,5452
Va-4	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	CH	1,5364

a példa

A következő példák a (VI) általános képletű, illetve (VIa) általános képletű vegyületek további előállítási módjait ismerteti:

A (VIa-1) képletű vegyület előállítása
67,2 g (0,533 mól) 3,3-dimetil-5-hexén-2-ont 500 ml kloroformban szobahőmérsékleten

65

15

ten cseppenként 170,7 g (1,066 mól) brómmal elegyítünk. A reakcióelegyet 30 percen keresztül kevertetjük, majd vízzel mossuk, nátrium-szulfáton szárítjuk, és vákuumban bepároljuk. Így 188 g (az elméleti 96,5%-a) 3,3-dimetil-1,5,6-tribróm-2-hexanont kapunk, amelynek törésmutatója $n_D^{20}=1,5387$.

b példa

A (VIa-2) képletű vegyület előállítása

27 g (0,13 mól) 5-bróm-3,3-dimetil-2-hexanont 50 ml kloroformban 20,19 g (0,13 mól) brómmal elegyítünk cseppenként szobahőmérsékleten. A reakcióelegyet 30 percen keresztül szobahőmérsékleten kevertetjük, majd vízzel mossuk, nátrium-szulfáton szárítjuk és vákuumban bepároljuk. Így 36,9 g (az elméleti 99%-a) 1,5-dibróm-3,3-dimetil-2-hexanont kapunk, amelynek törésmutatója $n_D^{20}=1,5015$.

A kiindulási vegyület előállítása

18,9 g (0,15 mól) 3,3-dimetil-5-hexán-2-ont és 1,6 g (0,0054 mól) vas(III)-bromidot 150 ml kloroformban oldunk. 0°C hőmérsékleten 90 perc alatt 0,16 mól bróm-hidrogén-gázt vezetünk a reakcióelegybe. Ezután 2 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetjük, majd a szerves fázist elválasztjuk, vízzel mossuk, nátrium-szulfáton szárítjuk, és vákuumban bepároljuk. Így 27 g (az elméleti 87%-a) 5-bróm-3,3-dimetil-2-hexanont kapunk, amelynek törésmutatója $n_D^{20}=1,4639$.

Felhasználási példák

A következő példákban összehasonlító anyagként az alábbi ismert vegyületeket használtuk:

- (A) képletű vegyület: 4 360 528. számú USA-beli szabadalmi leírás
 (B) képletű vegyület: 4 360 528. számú USA-beli szabadalmi leírás
 (C) képletű vegyület: 29 28 967. számú NSZK-beli közrebocsátási irat
 (D) képletű vegyület: 29 28 967. számú NSZK-beli közrebocsátási irat
 (E) képletű vegyület: 29 28 967. számú NSZK-beli közrebocsátási irat
 (F) képletű vegyület: R. Wegler: Chemie der Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel, 2. kötet, 65 (1970)
 (G) képletű vegyület: 4 487 776. számú USA-beli szabadalmi leírás.

A példa

Botrytis-teszt (bab), protektív

Oldószer: 4,7 tömegrész acetone

Emulgeátor: 0,3 tömegrész alkil-aril-poli-glikol-éter

A célnak megfelelő hatóanyagkészítmény előállításához 1 tömegrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral. A kapott koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

A protektív hatás vizsgálatához a fiatal növényeket csurom nedvesre permetezzük a hatóanyagkészítménnyel. A permet megszára-

16

dása után minden levélre két kis, Botrytis cinerea-val betelepített agar-darabot helyezünk. Az inokulált növényeket egy lesötétített, nedves kamrában 20°C hőmérsékletre helyezzük. Az inokuláció után 3 nappal kiértékeljük a fertőzési foltok nagyságát.

Ebben a vizsgálatban a technika állásához képest lényegesen jobb hatást mutatnak a következő példák szerint előállított vegyületek: 1, 6, 10, 16 és 17.

A táblázat

Hatóanyag példa-száma	Fertőzés (%) 250 ppm hatóanyag-koncentráció mellett
15	(A) képletű vegyület (ismert) 63 (G) képletű vegyület (ismert) 100 (I-1) 9 (I-16) 17 (I-6) 21
20	(I-10) 0 (I-17) 20 (I-24) 4 (100 ppm)

B példa

30 Sphaerotheca-teszt (uborka), protektív

Oldószer: 4,7 tömegrész acetone

Emulgeátor: 0,3 tömegrész alkil-aril-poli-glikol-éter

A célnak megfelelő hatóanyagkészítmény előállításához 1 tömegrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

40 A protektív hatás vizsgálatához a fiatal növényeket csurom nedvesre permetezzük a hatóanyagkészítménnyel. Száradás után a növényeket betelepítjük a Sphaerotheca fuliginea gomba konidiumaival.

45 A növényeket 23-24°C hőmérsékletű és mintegy 75% relatív páratartalmú üvegházba tesszük.

Az inokuláció utáni 10. napon végezzük el az értékelést.

50 Ebben a vizsgálatban a technika állásához képest különösen jó eredményt adnak az alábbi példák szerint előállított vegyületek: 5 és 6.

B táblázat

Hatóanyag példaszáma	Fertőzés (%) 5 ppm hatóanyagkoncentráció mellett
55	(A) képletű vegyület (ismert) 62 (B) képletű vegyület (ismert) 81 (G) képletű vegyület (ismert) 85 (I-5) 50 (I-6) 25

C példa

Pyricularia-teszt (rizs), protektív

Oldószer: 12,5 tömegrész aceton

Emulgeátor: 0,3 tömegrész alkil-aril-poliglikol-éter

A célnak megfelelő hatóanyagkészítmény előállításához 1 tömegrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral és a kapott koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

A protektív hatás vizsgálatához a fiatal rizsnövényeket csurom nedvesre permetezzük a hatóanyagkészítménnyel. A permet megszáradása után a növényeket a Pyricularia oryzae vizes spórasuszpenziójával inokuláljuk. Ezután a növényeket 100% relatív páratartalmú és 25°C hőmérsékletű növényházba helyezzük.

Az inokuláció után 4 nappal értékelünk.

Ebben a vizsgálatban a technika állásához képest lényegesen jobb hatást mutatnak a következő példák szerint előállított vegyületek: 1, 9, 12 és 11.

C. táblázat

Hatóanyag Hatóanyagkoncent- Fertőzés
példaszáma ráció (tömeg%) (%)

(F) képletű vegyület (ismert)	0,025	75
(G) képletű vegyület (ismert)	0,025	100
(I-1)	0,025	20
(I-9)	0,025	0
(I-12)	0,025	10
(I-11)	0,025	10
(I-13)	0,025	10
(I-18)	0,025	10
(I-19)	0,025	28

D példa

Pyricularia teszt (rizs), szisztémikus

Oldószer: 12,5 tömegrész aceton

Emulgeátor: 0,3 tömegrész alkil-aril-poliglikol-éter

A célnak megfelelő hatóanyagkészítmény előállításához 1 tömegrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

A szisztémikus hatás vizsgálatához a vizsgálati talajhoz öntünk 40 ml hatóanyagkészítményt, ahol a fiatal növényeket neveljük. A kezelés után 7 nappal a növényeket a levelek a Pyricularia oryzae vizes spórasuszpenziójával inokuláljuk. Ezután a növényeket 25°C hőmérsékleten és 100% relatív páratartalom mellett üvegházban tartjuk. 4 nappal az inokuláció után következik a kiértékelés.

Ebben a vizsgálatban a technika állásához viszonyítva lényegesen jobb hatást mutatnak a következő példák szerint előállított vegyületek: 1, 9, 14 és 12.

10

D táblázat

Hatóanyag példa- Hatóanyagmeny- Fertőzés
száma nyiség
(mg/100 cm²) (%)

5	(F) képletű vegyület (ismert)	100	100
	(I-1)	100	20
	(I-9)	100	30
10	(I-14)	100	10
	(I-12)	100	30

E példa

Pellicularia teszt (rizs)

15 Oldószer: 12,5 tömegrész aceton

Emulgeátor: 0,3 tömegrész alkil-aril-poliglikol-éter

A célnak megfelelő hatóanyagkészítmény előállításához 1 tömegrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral és a kapott koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

A hatás vizsgálatához a fiatal 3-4 leveles rizsnövényeket csurom nedvesre permetezzük a hatóanyagkészítménnyel. A növényeket permet megszáradásig üvegházban tartjuk. Ezután a növényeket a Pellicularia sasakii-vel inokuláljuk, majd 100% relatív páratartalmú és 25°C hőmérsékletű növényházba helyezzük.

30 Az inokuláció után 5-8 nappal értékelünk. Ebben a vizsgálatban a technika állásához képest lényegesen jobb hatást mutatnak a következő példák szerint előállított vegyületek: 1, 9, 14, 12 és 11.

35

E táblázat

Hatóanyag Hatóanyagkoncent- Fertőzés
példaszáma ráció (tömeg%) (%)

40	(F) képletű vegyület (ismert)	0,025	100
	(G) képletű vegyület (ismert)	0,025	100
45	(I-1)	0,025	30
	(I-9)	0,025	0
	(I-14)	0,025	10
	(I-12)	0,025	0
50	(I-11)	0,025	10

F példa

Erysiphe-teszt (árpa), protektív

55 Oldószer: 100 tömegrész dimetil-formamid
Emulgeátor: 0,25 tömegrész alkil-aril-poliglikol-éter

A célnak megfelelő hatóanyagkészítmény előállításához 1 tömegrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

60 A protektív hatás vizsgálatához a fiatal növényeket csurom nedvesre permetezzük a hatóanyagkészítménnyel. Száradás után a növényeket az Erysiphe graminis f.sp. hordei spóráival telepítjük be.

65

A növényeket 20°C hőmérsékletű és mintegy 80% relatív páratartalmú üvegházba tesszük a lisztharmat kifejlődéséig.

Az inokuláció utáni 7. napon végezzük el a kiértékelést.

Ebben a vizsgálatban a technika állásához viszonyítva különösen jó eredményt adnak az alábbi példák szerint előállított vegyületek: 1, 5, 10, 11 és 12.

F táblázat

Hatóanyag Hatóanyagkoncent- Fertőzés
példaszáma ráció (tömeg%) (%)

(C) képletű vegyület (ismert)	0,0025	100
(D) képletű vegyület (ismert)	0,0025	83,8
(I-1)	0,0025	25,0
(I-5)	0,0025	50,0
(I-10)	0,0025	25,0
(I-11)	0,0025	25,0
(I-12)	0,0025	25,0
(I-3)	0,0025	3,7
(I-6)	0,0025	0
(I-16)	0,0025	12,5
(I-17)	0,0025	0
(I-19)	0,0025	12,5
(I-20)	0,0025	45,2
(I-21)	0,0025	13,7
(I-22)	0,0025	14,9
(I-24)	0,0025	14,9
(I-27)	0,0025	12,5

G példa

Erysiphe teszt (árpa), a vetőmag kezelése

A hatóanyagot száraz csávázószer formájában alkalmazzuk. Ezt úgy állítjuk elő, hogy a felhasználásra kerülő hatóanyagot közetliszttel finoman porított keverékké dolgozzuk fel és ezt egyenletesen elosztjuk a vetőmag felületén.

A kezelés során a vetőmagot egy zárt üvegedényben 3 percen keresztül rázzuk a csávázószerrel.

Kezelés után elültetjük az árpát, oly módon, hogy 3 x 12 szem kerüljön 2 cm mélységbe. Az elültetés után 7 nappal, amikor a fiatal növények első levele kifejlődött, betelepítjük az Erysiphe graminis f.sp. hordei spóráival.

A növényeket 20°C hőmérsékletű és mintegy 80% relatív páratartalmú üvegházba tesszük a lisztharmat kifejlődéséig.

Az inokuláció utáni 7. napon végezzük el a kiértékelést.

Ebben a vizsgálatban a technika állásához viszonyítva különösen jó eredményt adnak az alábbi példák szerint előállított vegyületek: 1.

G táblázat

Hatóanyag Hatóanyagkoncent- Fertőzés
példaszáma ráció
(mg/kg mag) (%)

5	(D) képletű vegyület (ismert) (I-1)	2500 500	100 12,5
---	--	-------------	-------------

10 H példa

Drechslera graminiea teszt (árpa), vetőmag-kezelés (syn. Helminthosporium gramineum)

A hatóanyagot száraz csávázószer formájában használjuk fel. Ezt úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot közetliszttel finoman porított keverékké dolgozzuk el, amely biztosítja az egyenletes eloszlást a vetőmag felületén.

A csávázáshoz a fertőtlenített vetőmagot 3 percen keresztül rázzuk a csávázószerrel egy zárt üvegedényben.

A vetőmagot szitán nedves talajba ültetjük, és zárt Petri-csészében 10 napon keresztül hűtőszekrényben 4°C hőmérsékleten tartjuk. Eközben az árpa és adott esetben a gombaspórák csírázni kezdenek. Ezután az előcsíráztatott árpából kétszer 50 magot 3 cm mélyen elültetünk és üvegházban minimálisan 18°C hőmérsékleten tartjuk tenyészládákban, amelyeket naponta 15 órán keresztül megvilágítunk.

A kiültetés után mintegy 3 héttel értékeljük a növényeken a vonalbetegség tüneteit.

Ebben a vizsgálatban a technika állásához viszonyítva lényegesen jobb hatást mutatnak az alábbi példák szerint előállított hatóanyagok: 14 és 10.

H táblázat

Hatóanyag Hatóanyagkoncent- Fertőzés
példaszáma ráció
(mg/kg mag) (%)

45	(E) képletű vegyület (ismert) (I-14) (I-10)	500 500 500	24,2 1,0 1,0
	Kezeletlen		24,9

50 Készítményelőállítási példák

1. Porozószer

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 5 tömegrész 1. példa szerinti hatóanyagot 95 tömegrész természetes kőliszttel elkeverünk és porfinomságúra őrölünk. A kapott készítményt a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok életterébe szórjuk.

2. Permetpor (diszpergálható por)

a) Készítmény folyékony hatóanyagból
A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 25 tömegrész 3. példa szerinti hatóanyagot 1 tömegrész dibutil-naftalinszulfonáttal, 4 tömegrész ligninszulfonáttal, 8 tömegrész magas diszperzításfokú kovasavval és 62 tömegrész természetes kőliszttel elke-

verünk, és porrá őrölünk. Felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük, hogy a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

b) Készítmény szilárd hatóanyagból

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 50 tömegrész 5. példa szerinti hatóanyagot 1 tömegrész dibutil-naftalinszulfonáttal, 4 tömegrész ligninszulfonáttal, 8 tömegrész magas diszperzitásfokú kovasavval és 37 tömegrész természetes köliszttel elkeverünk, és porrá őrölünk. Felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük, hogy a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

c) Készítmény szilárd hatóanyagból

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 90 tömegrész 6. példa szerinti hatóanyagot 1 tömegrész dibutil-naftalinszulfonáttal, 5 tömegrész nátrium-ligninszulfonáttal, 2 tömegrész nagy diszperzitásfokú kovasavval és 2 tömegrész természetes köliszttel elkeverünk, és porrá őrölünk. Felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük, hogy a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

3. Emulgeálható koncentrátum

a) Készítmény szilárd hatóanyagból

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 25 tömegrész 9. példa szerinti hatóanyagot 55 tömegrész xilol és 10 tömegrész ciklohexanon keverékében feloldunk. Emulgeátorként 10 tömegrész dodecil-benzolszulfonsav-kalciumsó és nonil-fenol-poliglikol-éter keveréket adunk hozzá. Felhasználás előtt az emulgeálható koncentrátumot annyi vízzel hígítjuk, hogy a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

b) Készítmény folyékony hatóanyagból

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 30 tömegrész 10. példa szerinti hatóanyagot 5 tömegrész dodecil-benzolszulfonsav-kalciumsóval (67 tömeg%-os, butanolban) és 5 tömegrész nonil-fenol-poliglikol-éterrel elkeverünk. Felhasználás előtt az emulgeálható koncentrátumot annyi vízzel hígítjuk, hogy a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

4. Granulátum

a) Készítmény folyékony hatóanyagból

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 1 tömegrész 11. példa szerinti hatóanyagot 9 tömegrész granulált, szívóképes anyagra porlasztunk. A keletkező granulátumot a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok életterébe szórjuk.

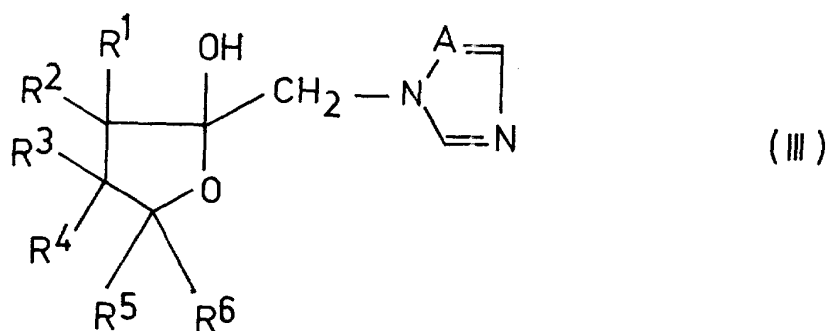
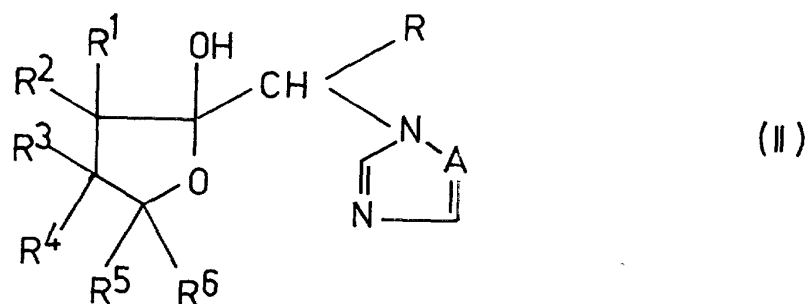
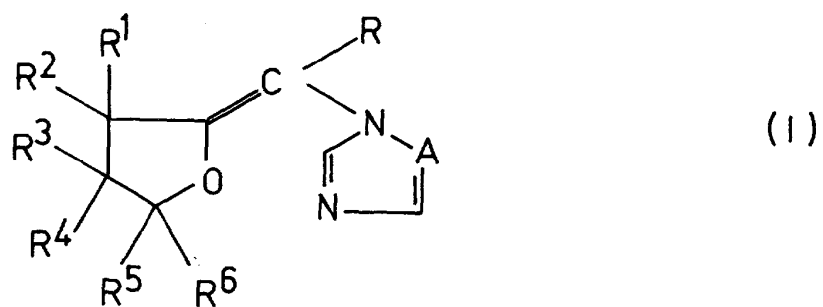
b) Készítmény szilárd hatóanyagból

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 91 tömegrész 0,5-1,0 mm szemcseméretű homokhoz 2 tömegrész orsóolajat és 7 tömegrész porított, 75 tömegrész 16 példa szerinti hatóanyagból és 25 tömegrész természetes kölisztből készült hatóanyag-keveréket adunk. A keveréket megfelelő keverőberendezésben addig kezeljük, amíg egyenletes, szabadon folyó és pormentes granulátum nem keletkezik. A granulátumot a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok életterébe szórjuk.

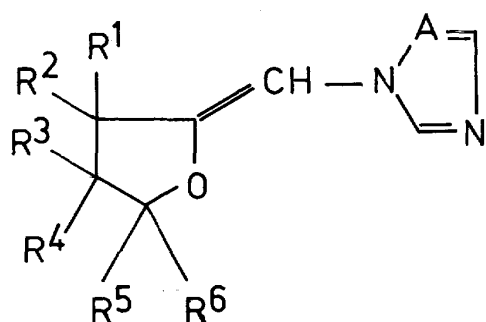
SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Fungicid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként (I) általános képletű azolil-tetrahidrofurán-2-ilidén-metán-származékot, a képletben
- 20 A jelentése nitrogénatom vagy -CH- csoport R jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, alkilrészében 1 vagy 2 szénatomos fenil-alkil-csoport, ahol a fenilcsoport azonosan vagy különbözően fluor-, klór- vagy brómatommal egyszeresen vagy kétszeresen vagy trifluor-metoxi-csoporttal egyszeresen szubsztituálva lehet,
- 25 valamint ciklohexil-metil-csoport, R¹ jelentése metilcsoport vagy etilcsoport, R² jelentése metilcsoport vagy etilcsoport, R³, R⁴, R⁵ és R⁶ jelentése hidrogénatom, tartalmaz 0,1-95 tömeg% mennyiségben szilárd hordozóanyagok, célszerűen kötőlisztek vagy mesterséges szervesetlen porok és/vagy
- 30 folyékony hígítószer, célszerűen apoláros vagy poláros oldószerek, és adott esetben felületaktív anyagok, célszerűen anionos vagy nemionos emulgeáló és/vagy diszpergáló anyagok mellett.
- 35 2. Eljárás az (I) általános képletű azolil-tetrahidrofurán-2-ilidén-metán-származékok, a képletben
- 40 A jelentése nitrogénatom vagy -CH- csoport R jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, 2-6 szénatomos alkenilcsoport, alkilrészében 1 vagy 2 szénatomos fenil-alkilcsoport, ahol a fenilcsoport azonosan vagy különbözően fluor-, klór- vagy brómatommal egyszeresen vagy kétszeresen vagy trifluor-metoxi-csoporttal egyszeresen szubsztituálva lehet,
- 45 valamint ciklohexil-metil-csoport, R¹ jelentése metilcsoport vagy etilcsoport, R² jelentése metilcsoport vagy etilcsoport, R³, R⁴, R⁵ és R⁶ jelentése hidrogénatom,
- 50 előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képletű azolil-(2-hidroxi-tetrahidrofurán-2-il)-metán-származékból, a képletben A, R és R¹-R⁶ jelentése a tárgyi körben megadott, megemelt hőmérsékleten vizet vonunk el hígítószer jelenlétében és savas katalizátor jelenlétében.
- 55 60

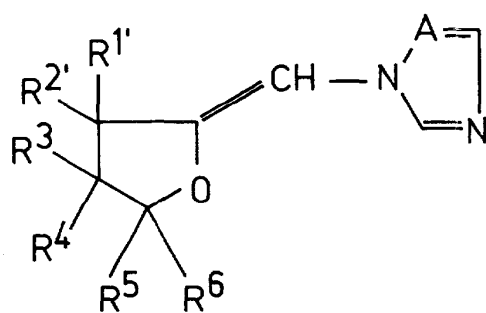
Int.Cl. A 01 N 43/50; A 01 N 43/653;
A 01 N 43/08; C 07 D 405/06



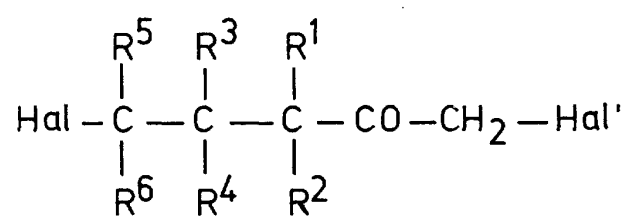
Int.Cl. A 01 N 43/50; A 01 N 43/653;
A 01 N 43/08; C 07 D 405/06;



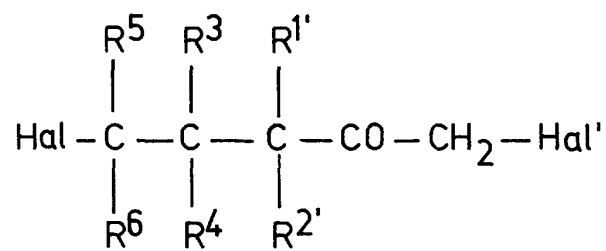
(V)



(Va)

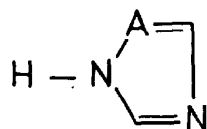


(VI)

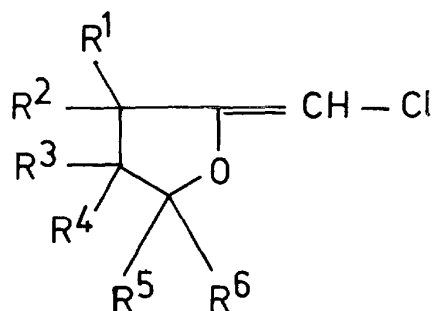


(VIa)

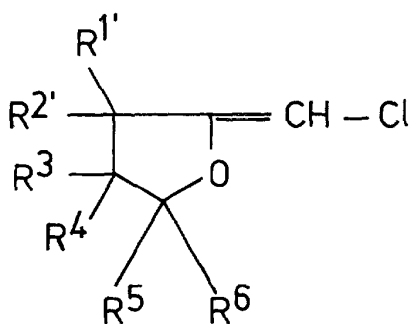
Int.Cl. A 01 N 43/50; A 01 N 43/653;
A 01 N 43/08; C 07 D 405/06



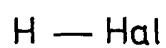
(VII)



(VIII)

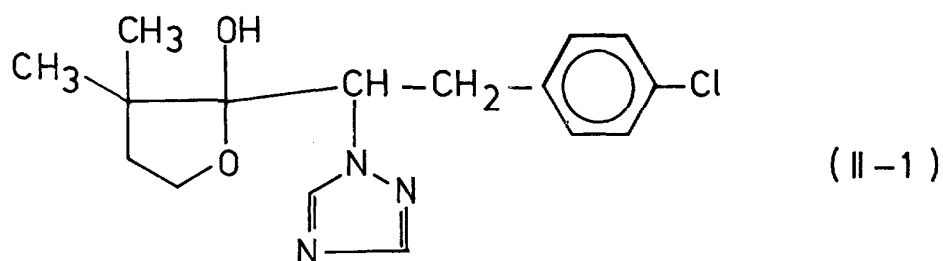
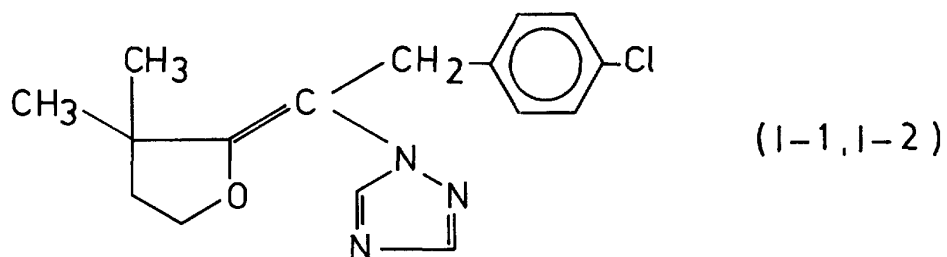
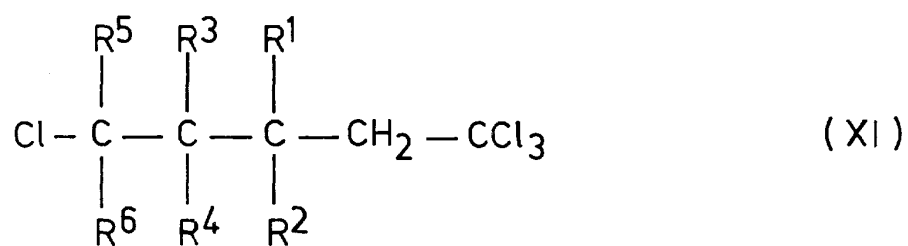
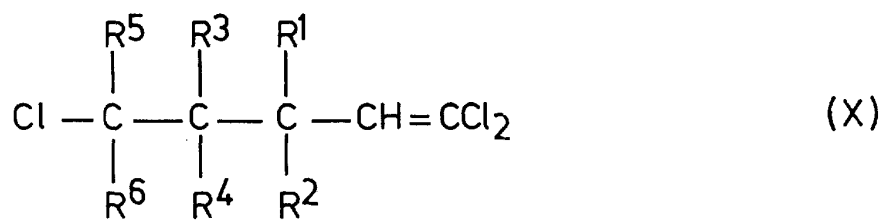


(VIIIa)

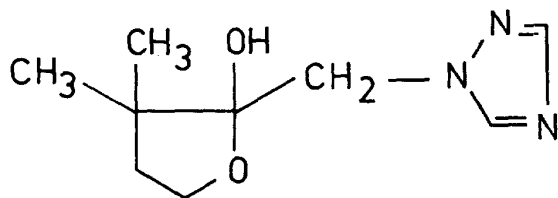


(IX)

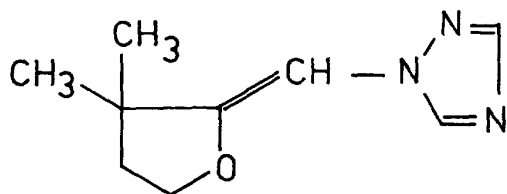
Int.Cl. A 01 N 43/50; A 01 N 43/653;
A 01 N 43/08; C 07 D 405/06



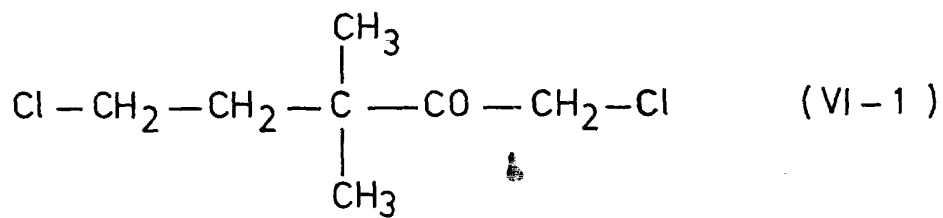
Int.Cl. A 01 N 43/50; A 01 N 43/653;
A 01 N 43/08; C 07 D 405/06



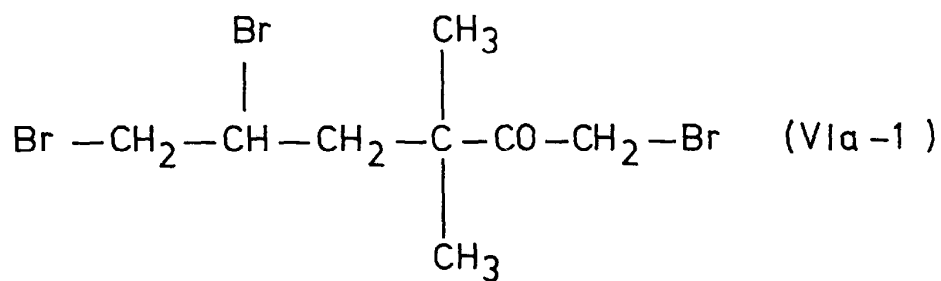
(III - 1)



(V - 1)

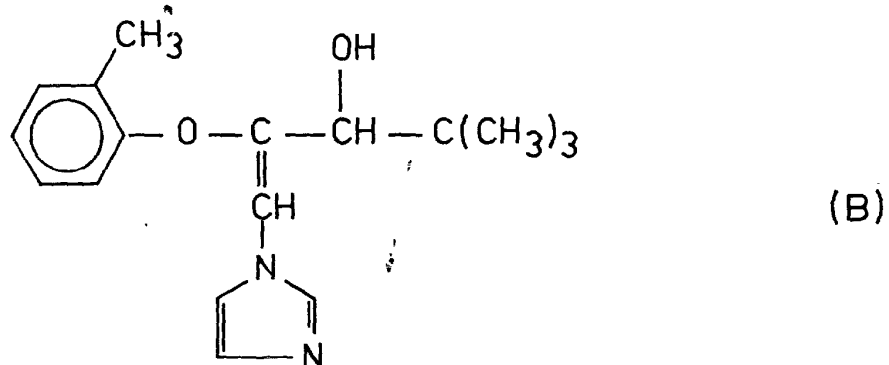
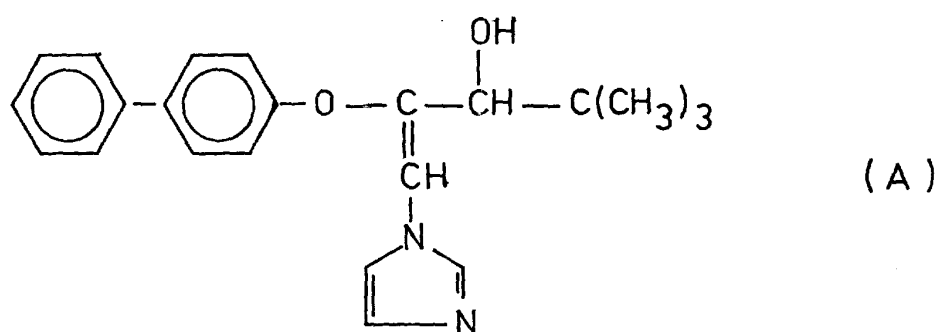
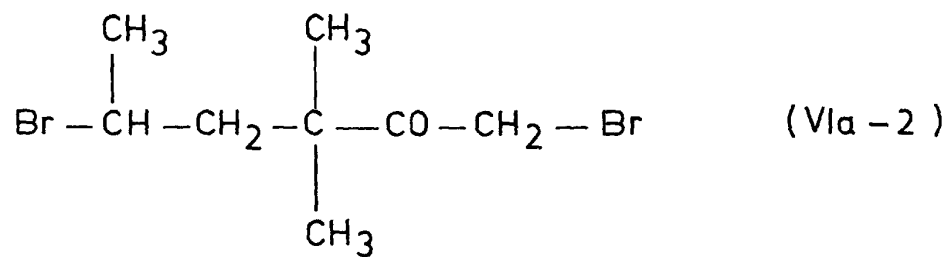


(VI - 1)

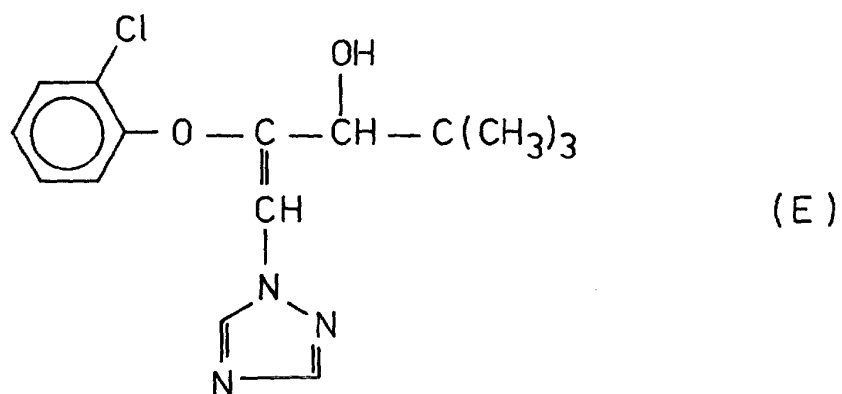
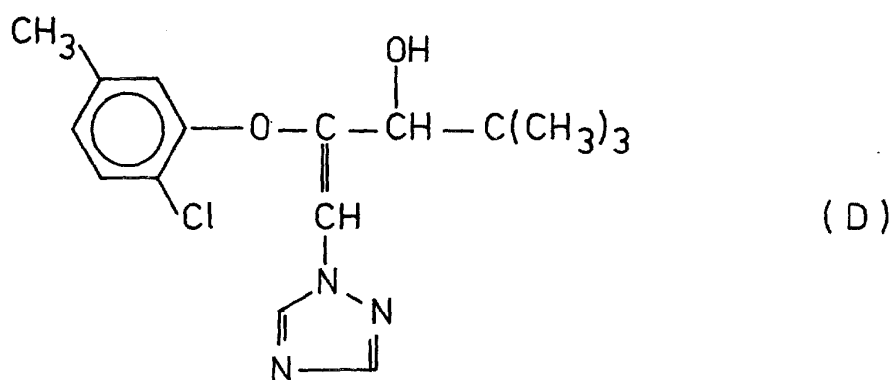
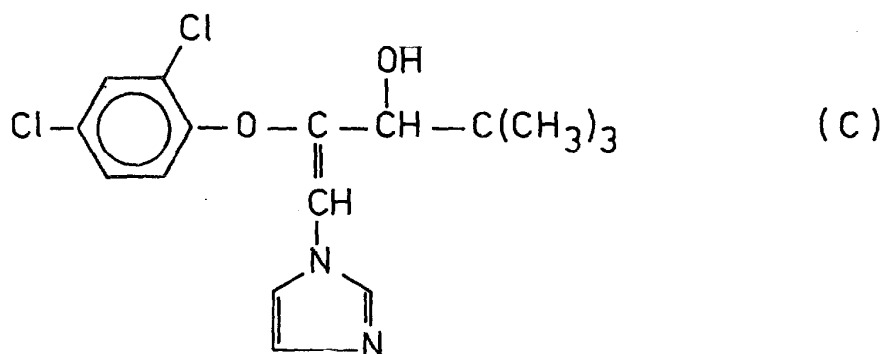


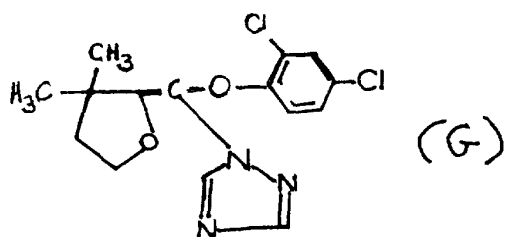
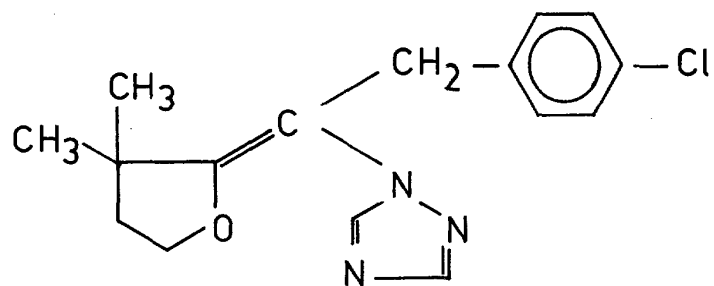
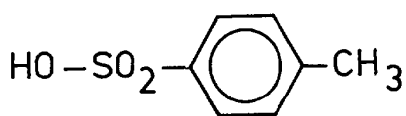
(VIa - 1)

Int.Cl. A 01 N 43/50; A 01 N 43/653;
A 01 N 43/08; C 07 D 405/06



Int.Cl. A 01 N 43/50; A 01 N 43/653;
A 01 N 43/08; C 07 D 405/06



CC1(C)CC(O1)C(C2=CN=CN2)CC3=CC=C(C=C3)Cl

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

№ 1970. Nyomdaipari vállalat, Uzsgorod