(19) HU

MAGYAR NÉPKÖZTÁRSASÁG

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 185 201

A bejelentés napja: (22) 79. 06. 18. (21) I–859

A bejelentés elsőbbsége: (33) US (32) 78. 06. 19 (31)

A közzététel napja: (41) (42) 1984. 01. 28.

Megjelent: (45) 87. 11. 10.

Nemzetközi osztályjelzet: (51) NSZO$_3$
C 07 C 87/68
A 01 N 33/12

Országos Találmányi Hivatal Szabadalmi Tár. TULAJDONA

Feltaláló(k): (72)
TAYLOR Harold Mellon, kutató vegyész, Indianapolis, SUHR Robert George, vegyész, Greenfield, US

Szabadalmas: (73)
Eli Lilly and Company, Indianapolis, Indiana, US

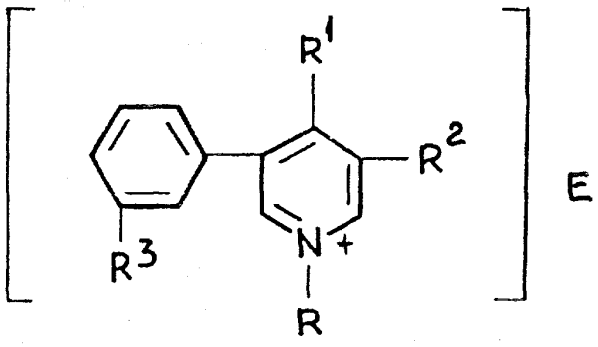
(54) KVATERNER AMINSÓKAT HATÓANYAGKÉNT TARTALMAZÓ HERBICID KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya kvaterner aminsókat hatóanyagként tartalmazó herbicid készítmény, amely hatóanyagként legfeljebb 80 súly%-ban olyan kvaterner aminsót tartalmaz, amelynek (I) általános képletében:

– R metil- vagy etilcsoport;
– R^1 halogénatom, metoxi-, 1–4 szénatomszámú alkil-tio- vagy benzil-tio-csoport;
– R^2 fenoxi-, 1–4 szénatomszámú alkil-, fenilcsoport, vagy halogénatommal, 1–4 szénatomszámú alkil- vagy 1–4 szénatomszámú alkoxicsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport;
– R^3 trifluor-metil-csoport vagy halogénatom;
– E halogenid-, trifluor-metil-szulfonil-, fluor-szulfonil- vagy metil-szulfonil-ion,

valamint eljárás a hatóanyag előállítására.



(I)

A találmány tárgya kvaterner aminsókat hatóanyagként tartalmazó herbicid készítmény és eljárás a hatóanyag előállítására.

Az 1940-es évektől, a 2,4-D felfedezése óta a herbicid készítmények hatóanyagainak kutatása folyik, és számos területen kiváló eredményeket értek el. Jelenleg is számos herbicidet alkalmaznak vetéseken gyomok irtására, valamint nemkívánatos vegetációk irtására parlagon hagyott földeken és ipartelepeken.

A Paraquat – az 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridiniumion; lásd a 813 531. számú nagy-britanniai szabadalmi leírást –, amit hatóanyagként rendszerint diklorid formájában használnak, kiváló, gyorsan ható kontakt herbicid. Ez a vegyület azonban kémiailag eltér a találmány szerinti sótól.

A jelen találmány tárgya herbicid készítmény, amely hatóanyagként 0,1–80 s%-ban olyan kvaterner aminsót tartalmaz, amelynek (I) általános képletében:

– R jelentése metil- vagy etilcsoport;

– R^1 jelentése halogénatom, metoxi-, 1–4 szénatomszámú alkil-tio- vagy benzil-tio-csoport;

– R^2 jelentése fenoxi-, 1–4 szénatomszámú alkil-, fenilcsoport, vagy halogénatommal, 1–4 szénatomszámú alkil- vagy 1–4 szénatomszámú alkoxicsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport;

– R^3 jelentése trifluor-metil-csoport vagy halogénatom; és

– E jelentése halogenid-, trifluor-metil-szulfonil-, fluor-szulfonil- vagy metil-szulfonil-csoport, és

20–99,9 s%-ban szilárd hordozó- vagy hígítóanyaggal és/vagy felületaktív anyaggal kombinálva.

A találmány szerinti készítmények hatóanyagként előnyösen olyan kvaterner sókat tartalmaznak amelyeknek (I) általános képletében:

– R^2 jelentése fenoxi-, 1–4 szénatomszámú alkil-, fenilcsoport, vagy klór-, bróm-, fluoratommal, 1–3 szénatomszámú alkil- vagy 1–3 szénatomszámú alkoxicsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport; és

– R^3 jelentése trifluor-metil-csoport, klór-, fluor- vagy brómatom;

különösen előnyösen olyan sókat, amelyeknek (I) általános képletében:

– R jelentése metilcsoport;

– R^1 jelentése klór-, brómatom vagy metoxicsoport;

– R^2 jelentése fenilcsoport, o- vagy m-metil-fenil- vagy p-klór-fenil-csoport; és

– R^3 jelentése trifluor-metil-csoport.

Az (I) általános képletben az általános kifejezéseket, a szerves kémiában szokásosan alkalmazott értelemben használjuk. Így például, az 1–4 szénatomszámú alkil-, 1–4 szénatomszámú alkoxi-, 1–4 szénatomszámú alkil-tio-, 1–3 szénatomszámú alkil- és 1–3 szénatomszámú alkoxicsoport kifejezés például metil-, etil-, izopropil-, butil-, terc-butil-, metoxi-, etoxi-, izopropoxi-, terc-butoxi-, szekbutoxi-, metil-tio-, etil-tio-, propil-tio-, izobutil-tio- és butil-tio-csoportra vonatkozik.

A jelen vegyületekhez alkalmazott anionok körébe tartozik bármely, és minden 1–3 vegyértékű anion, melyek alkalmasak piridiniumsók képzésére. Jellemző anion például a klorid, bromid, jodid, fluorid, szulfát, hidrogén-szulfát, nitrát, foszfát, hidrogén-foszfát, mono- vagy dinátrium-foszfát. A többértékű anionok, például a szulfát és a foszfát, egy vagy több kationnal, így például protonokkal vagy alkálifém-kationokkal kapcsolódhatnak. Ha az anion többszörös töltésű, például szulfátanion, mindegyik anion megfelelő számú piridiniumgyökkel kapcsolódik. Például, szulfátanion esetén, mindegyik szulfátanionnal két piridiniumgyök társul.

Az (I) általános képletű kvaterner ammóniumsók az 1 521 092. számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban leírt megfelelő piridinonokból vagy piridintionokból állíthatók elő. Ezek a vegyületek (II) általános képletűek

– R^2 és R^3 jelentése az előzőekben megadott;

– X jelentése oxigén- vagy kénatom; és

– R^4 jelentése hidrogénatom, metil- vagy etilcsoport.

Az (I) általános képletű vegyületek – R^1 jelentése halogénatom – a megfelelő (II) általános képletű, 1-helyzetben nem helyettesített 4(1H)-piridinonból – R^4 hidrogénatom – könnyen előállíthatók. A piridinont 4-helyzetben előbb bármely szokásosan alkalmazott halogénezőrendszerrel – így a foszfor-oxi-kloriddal, foszgénnel, foszfor-pentakloriddal vagy foszfor-oxi-bromiddal – halogénezzük. A halogénezés legjobban dimetil-anilin vagy dimetil-formamid katalizátor jelenlétében megy végbe. A halogénezést inert oldószerben, például kloroformban, dietil-éterben vagy egyszerűen a halogénezőszer feleslegében folytatjuk le, előnyösen 0–50 °C hőmérsékleten, célszerűen a reakcióelegy visszafolyatási hőmérsékletén.

A piridingyűrű nitrogénatomját ezután kvaternerizáljuk például metil-jodiddal, etil-kloriddal, metil-bromiddal vagy etil-fluoriddal, melyek a 4-halogén-piridinekkel – a kívánt piridiniumsó képződése mellett – könnyen reagálnak. A reakciót rendszerint szobahőmérsékleten folytatjuk le, bár magasabb hőmérséklet – akár a reakcióelegy visszafolyatási hőmérséklete – szintén megfelelő. A reakcióhoz oldószerként halogénezett oldószerek, például éterek használhatók. Alkalmas további alkilezőszer például a metil-trifluor-metánszulfonát vagy metil-fluor-szulfonát.

Az (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy (III) általásos képletű piridininszármazékot – R^1, R^2 és R^3 jelentése az előbbiekben megadott – metil- vagy etil-halogeniddel, fluorszulfonáttal, -metil-szulfonáttal vagy -trifluor-metil-szulfonáttal metilezünk vagy etilezünk.

A (III) általános képletű vegyületek újak.

Az R^1 helyén 4-metoxi-, alkil-tio- és benzil-tio-csoporttal rendelkező vegyületek a legkönnyebben megfelelő (II) általános képletű 1-helyettesített, R^4 helyén hidrogénatomot tartalmazó piridinonokból vagy piridintionokból állíthatók elő. A piridiniumszármazék képzésére a kiindulási vegyületet metilezőszerrel reagáltatjuk. Például, a metil-trifluor-metánszulfonát különösen alkalmas metilezőszer, mellyel a trifluor-metánszulfonát állítható elő.

Az (I) általános képletű kvaterner sókat – a képletben

R^1 jelentése metoxicsoport, 1–4 szénatomszámú alkil-tio- vagy benzil-tio-csoport –

úgy is előállíthatjuk, hogy valamely (IV) általános képletű piridinont vagy piridintiont – a képletben

R^2 és R^3 jelentése az előbbiekben megadott, és

X jelentése kén- vagy oxigénatom,

megfelelő alkil-halogeniddel, -fluor-szulfonáttal, -metil-szulfonáttal vagy -trifluor-metil-szulfonáttal alkilezünk.

A forminium-halogenid szintézis út különösen alkalmas az 1 521 092. számú egyesült királyságbeli szabadalmi leírásban közölt kiindulási piridinon-származék előállítására. Dimetil-formamidból és foszgénből előállított Villsmeier-reagenst és 2-propanont alkalmazunk kiindulási anyagként, oldószerben, a reakcióelegy visszafolyatási hőmérsékletén. Az aminoformilezett propanont ezután ammóniával vagy ammónium-hidroxiddal reagáltatjuk, így 4-klór- vagy 4-dimetil-amino-szubsztituenssel rendelkező, 1-helyzetben nem helyettesített piridin képződik. Valamennyi ilyen termék hasonlóan állítható elő. Az 1-helyzetben nem helyettesített piridinszármazékok ezután az előzőekben leírt módon N-alkilezhetők.

Az előzőekben leírt különböző reakciólépéseket inert oldószerekben folytatjuk le. Katalizátor, vagy különleges műveleti körülmények nem szükségesek. Vízmentes aprotikus oldószerek – például alkánok, így hexán, aromás szénhidrogének, így benzol és toluol; éterek, így tetrahidrofurán, dietil-éter és diizopropil-éter és halogénezett oldószerek, így kloroform és metilén-klorid használhatók. Az alkilezési reakciót előnyösen kloroformban folytatjuk le, előnyösen 0 °C és 110 °C közötti hőmérsékleten.

A következő példák, minden korlátozás nélkül, az (I) általános képletű vegyületek előállítását ismertetik.

A következő példákban a termékeket a kívánt és szokásos esetekben, elementár-mikroanalízissel, vékonyréteg-kromatográfiával, NMR-spektroszkópiával, infravörös és ultraibolya spektrumok alapján és tömegspektroszkópiával azonosítottuk. Az elemzési eredményeket súly%-ban adjuk meg.

1. példa:

4-Metoxi-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-trifluor-metánszulfonát előállítása

556 g 1-fenil-3-(3-trifluor-metil-fenil)-2-propanont 10–15 °C hőmérsékleten 284 g nátrium-metilátot tartalmazó 4000 ml tetrahidro-furánhoz adunk. Az adagolási idő 20 perc, keverés közben a hőmérsékletet 15 °C alatt tartjuk, és a reakcióelegyet 15 percig tovább keverjük. A reakcióelegyhez ezután 30 perc alatt 370 g etil-formiátot adunk, és az elegyet 10–15 °C hőmérsékleten 1 óra hosszat keverjük. A reakcióelegyhez lassan 296 g etil-formiátot adunk, és az elegyet egy éjjelen át keverjük, miközben szobahőmérsékletre hagyjuk felmelegedni.

Másnap a reakcióelegyhez 336 g metil-amin-hidrokloridból és 1300 ml vízből készített oldatot adunk, és az elegyet 0,5 óra hosszat keverjük. A fázisokat ezután elválasztjuk és a szerves fázist vákuumban betöményítjük. A maradékot metilén-kloridban oldjuk, nátrium-szulfáton szárítjuk és betöményítjük. A kapott olajos maradék 723 g.

Az olajos anyagot 4000 ml tetrahidro-furán és 284 g nátrium-metilát oldatához adjuk, majd az előbb leírt eljárást azonos mennyiségű etil-formiát és metil-amin-hidroklorid hozzáadásával megismételjük. A reakcióelegy bepárlásával kapott olajos maradékot metilén-kloridban oldjuk, vízzel mossuk és nátrium-szulfáton szárítjuk. A metilén-kloridot vákuumban eltávolítjuk és a maradékot állás közben kristályosítjuk. Kis mennyiségű dietil-éter hozzáadásával sűrű szuszpenzió képződik, melyet egy éjjelen át hűtünk. A hűtött elegy szűrésével 430 g 1-metil-3 fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridinont kapunk, amelynek olvadáspontja 153 °C.

Az előbbi intermedier piridinon-származékból 3,2 g-ot 50 ml metilén-kloridban 1,8 g metil-trifluor-metánszulfonáttal reagáltatjuk. A reakcióelegyet 3 napig állni hagyjuk és ezután vákuumban bepároljuk. Az üvegszerű maradékot kloroformban oldjuk, és dietil-éter hozzáadásával átkristályosítjuk. Az eljárással 4-metoxi-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-trifluor-metánszulfonátot kapunk, amelynek olvadáspontja 126–127 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 51,12%; H = 3,47%; N = 2,84%;

Mért: C = 50,42%; H = 3,74%; N = 2,94%.

2. példa

3-(3-Bróm-fenil)-4-metoxi-1-metil-5-fenil-piridinium-trifluor-metanszulfonát előállítása

Az 1. példában leírt eljárás szerint 22 g megfelelő 2-propanonból 10 g 3-(3-bróm-fenil)-1-metil-5-fenil-4(1H)-piridinont állítunk elő. Az intermedier piridinonból 3,4 g-ot kloroformban oldunk és 1,8 g metil-trifluor-metánszulfonitot adunk hozzá. A reakcióelegyet egy éjjelen át állni hagyjuk, majd vákuumban betöményítjük. A maradék 3-(3-bróm-fenil)-4-metoxi-1-metil-5-fenil-piridinium-trifluor-metánszulfonát.

Tömegspektroszkópiával mért molekulasúly 339.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 47,36%; H = 3,40%; N = 2,78%;

Mért: C = 47,42%; H = 3,54%; N = 3,05%.

3. példa

4-Klór-3-(3-klór-fenil)-5-(4-klór-fenil)-1-metil-piridinium-jodid előállítása

10 g 1-(3-klór-fenil)-3-(4-klór-fenil)-2-propanont 20 ml dimetil-formamid-dimetil-acetáttal egy éjjelen át visszafolyatás hőmérsékletén reagáltunk. Másnap a reakcióelegy illékony alkotórészeit vákuumban eltávolítjuk, és a maradékot 50 ml denaturált etanolban oldjuk. Az etanolos oldathoz 20 ml tömény ammónium-hidroxidot adunk és az ele-

gyet 6 óra hosszat visszafolyatás közben melegítjük. Az alkalikus elegyet lehűtjük és szűrjük, majd a szilárd terméket kloroformmal mossuk. Az eljárással 10 g 3-(3-klór-fenil)-5-(4-klór-fenil)-4(1H)-piridinont kapunk.

8 g piridinont 25 ml foszfor-oxi-kloriddal és 1 ml dimetil-formamiddal keverés közben visszafolyatás hőmérsékletén 3 óra hosszat reagáltatunk. A reakcióelegyből az illékony anyagokat vákuumban eltávolítjuk, a maradékot kloroformban oldjuk és nagyobb mennyiségű vízre öntjük. A szerves fázist elválasztjuk, vízzel mossuk és vákuumban szárazra bepároljuk. A maradékot kloroform és hexán elegyéből átkristályosítva 4 g 4-klór-3-(3-klór-fenil)-5-(4-klór-fenil)-piridint kapunk. Ebből a piridinvegyületből 2 g-ot 10 ml kloroformban oldunk és 10 ml metil-jodidot adunk hozzá. Az elegyet 4 napig szobahőmérsékleten állni hagyjuk, majd a reakcióelegyet szűrjük és a szilárd anyagot kloroform és hexán elegyével mossuk. Kitermelés: 2,1 g 4-klór-3-(3-klór-fenil)-5-(4-klór-fenil)-1-metil-piridinium-jodid.

Olvadáspont: 214–217 °C

Elemzési eredmények:

Számított: C = 45,37%; H = 2,75%; N = 2,94%;

Mért: C = 45,56%; H = 2,92%; N = 3,07%.

4. példa

4-klór-3-(3-fluor-fenil)-1-metil-5-fenil-piridinium-jodid előállítása

A 3. példa eljárása szerint 12 g 1-(3-fluor-fenil)-3-fenil-2-propanont dimetil-formamid-dimetil-acetállal és ammónium-hidroxiddal reagáltatunk. Az eljárással 8,6 g 3-(3-fluor-fenil)-5-fenil-4(1H)-piridinont kapunk.

7,5 g piridinont a 3. példa eljárása szerint 25 ml foszfor-oxi-kloriddal 1,5 ml dimetil-formamid jelenlétében klórozunk. Az eljárással 2,5 g 4-klór-3-(3-fluor-fenil)-5-fenil-piridint kapunk.

2 g klór-piridinhez 50 ml kloroformban 10 ml metil-jodidot adunk és az elegyet 5 napig állni hagyjuk. Az elegyből az illékony alkotórészeket vákuumban eltávolítjuk. A szilárd maradékot kloroform és dietil-éter elegyéből kristályosítva 2,5 g 4-klór-3-(3-fluor-fenil)-1-metil-5-fenil-piridinium-jodidot kapunk.

Olvadáspont: 195–197 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 50,79%; H = 3,32%; N = 3,29%;

Mért: C = 50,71%; H = 3,23%; N = 3,58%.

5. példa

4-Klór-3-(4-klór-fenil)-1-metil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid előállítása

A 3. példa eljárását követve, 12 g 1-(4-klór-fenil)-3-(3-trifluor-metil-fenil)-2-propanont dimetil-formamid-dimetil-acetállal és ammónium-hidroxiddal reagáltatva 8 g megfelelő, 1-helyzetben nem helyettesített piridinont kapunk.

7 g piridinont foszfor-oxi-kloriddal klórozva 5,4 g megfelelő 4-klór-piridint állítunk elő.

A termékből 2 g-ot alkilezve és 10 ml metil-jodiddal kvaternerizálva 1,5 g 4-klór-3-(4-klór-fenil)-1-metil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodidot állítunk elő.

Olvadáspont: 251–254 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 44,74%; H = 2,57%; N = 1,75%;

Mért: C = 44,99%; H = 2,49%; N = 2,89%.

6. példa

4-Klór-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid előállítása

A 3. példa eljárása szerint, 14 g 1-fenil-3-(3-trifluor-metil-fenil)-2-propanonból kiindulva, melyet dimetil-formamid-dimetil-acetállal és ammónium-hidroxiddal ciklizálunk, 9,7 g 3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridinont állítunk elő.

8 g piridinont foszfor-oxi-kloriddal klórozva 3 g megfelelő 4-klór-piridint kapunk, melyből 2 g-ot metil-jodiddal reagáltatva 1 g 4-klór-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodidot állítunk elő.

Olvadáspont: 184–186 °C

Elemzési eredmények:

Számított: C = 49,40%; H = 3,03%; N = 3,03%;

Mért: C = 48,90%; H = 3,15%; N = 3,21%.

7. példa

4-Klór-3,5-bisz(3-klór-fenil)-1-metil-pridinium-jodid előállítása

A 3. példa eljárása szerint 8 g 1,3-bisz(3-klór-fenil)-2-propanonból, dimetil-formamid-dimetil-acetálból és ammónium-hidroxidból kiindulva 4,5 g 3,5-bisz(3-klór-fenil)-4(1H)-piridinont állítunk elő. A piridinon foszfor-oxi-kloriddal történő klórozásával 1,8 g megfelelő 4-klór-piridint kapunk, melyből 1,5 g-ot alkilezve és metil-jodiddal kvaternerizálva 1,2 g 4-klór-3,5-bisz(3-klór-fenil)-1-metil-piridinium-jodidot állítunk elő.

Olvadáspont: 215–218 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 45,37%; H = 2,75%; N = 2,94%;

Mért: C = 45,66%; N = 2,81%; N = 3,12%.

8. példa

4-Klór-1-etil-3-(3-metil-fenil)-5-fenil-piridinium-jodid előállítása

A 3. példa ejárása szerint 12 g 1-(3-metil-fenil)-3-fenil-2-propanont dimetil-formamid-dimetil-acetállal és ammónium-hidroxiddal reagáltatva 8,1 g 3-(3-metil-fenil)-5-fenil-4(1H)-piridinont kapunk.

7,5 g piridinont foszfor-oxi-kloriddal klórozva 4,2 g megfelelő 4-klór-piridint állítunk elő.

2 g klór-piridint kloroformban 10 ml etil-jodid-

dal reagáltatva 0,4 g 4-klór-1-etil-3-(3-metil-fenil)-5-fenil-piridinium-jodidot kapunk.

Olvadáspont: 191–194 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 55,13%; H = 4,40%; N = 3,21%;

Mért: C = 54,86%; H = 4,33%; N = 3,30%.

9. példa

4-Bróm-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid előállítása

10 g 1-hidroxi-4-fenil-2-(3-trifluor-metil-fenil)-1-buten-3-ont 20 ml dimetil-formamid-dimetil-acetállal 12 óra hosszat vízfürdőn melegítünk. Az illékony anyagokat ezután vákuumban eltávolítjuk, a maradékot 50 ml denaturált etanolban és 20 ml tömény ammónium-hidroxidban oldjuk. Az elegyet 6 óra hosszat visszafolyatás hőmérsékletén keverjük. A szilárd anyagot a lehűtött reakcióelegyből leszűrjük és kloroformmal mossuk.

A szilárd anyagot, 4 g 3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridinont 3,6 g foszfor-oxi-bromiddal dimetil-formamidban reagáltatjuk keverés közben, 5 óra hosszat, vízfürdőn. A reakcióelegyet jégre öntve és szűrve 1,7 g 4-bróm-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridint kapunk.

1,5 g bróm-piridint a 3. példa eljárása szerint 7 ml metil-jodiddal reagáltatva 1,2 g 4-bróm-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodidot állítunk elő.

Olvadáspont: 173–176 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 43,88%; H = 2,71%; N = 2,69%;

Mért: C = 43,85%; H = 2,64%; N = 2,60%.

10. példa

4-Metoxi-3-(3-metoxi-fenil(-1-metil-5-fenil-piridinium-trifluor-metánszulfonát előállítása

9,96 g 3-metoxi-fenil-ecetsavat 30 percig vízfürdőn oxalil-kloriddal reagáltatva savkloriddá alakítunk. A savkloridot dietil-éterben oldjuk, és az oldatot 0 °C hőmérsékleten nitrogénáramban 10,3 g N,N-dietil-sztiril-amint és 5 g piridint tartalmazó dietil-éteres oldathoz csepegtetjük. A reakcióelegyet 0 °C hőmérsékleten 2 óra hosszat keverjük, majd szűrjük és a szűrletet vákuumban betöményítjük. Az eljárással 12 g 1-dietil-amino-4-(3-metoxi-fenil)-2-fenil-1-buten-3-ont kapunk.

A butenont 12 g dimetil-formamid-dimetil-acetállal keverés közben 12 óra hosszat, visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatjuk. A reakció befejezése után az illékony anyagokat vákuumban eltávolítjuk, majd a maradékot 50 ml metanolban oldjuk és az oldathoz 12 g metil-amin-hidrokloridot adunk.

A metanolos oldatot 12 óra hosszat visszafolyatás hőmérsékletén keverjük, majd vákuumban betöményítjük. A maradékot szilikagélen oszlopkromatográfiával, benzol:etil-acetát (1 : 1 tf) arányú elegy alkalmazásával tisztítjuk. A tisztított intermedier 1,7 g 3-(3-metoxi-fenil)-1-metil-5-fenil-4(1H)-piridinon.

A piridinonhoz 25 ml kloroformban 3 g metil-trifluor-metánszulfonátot adunk és az elegyet 7 napig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az oldatot ezután bepárolva és a terméket kloroform és hexan elegyből kristályosítva 1,2 g 4-metoxi-3-(3-metoxi-fenil)-1-metil-5-fenil-piridinium-trifluor-metánszulfonátot kapunk.

Olvadáspont: 139–142 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 55,38%; H = 4,43%; N = 3,08%;

Mért: C = 55,53%; H = 4,42%; N = 3,02%.

11. példa

4-Bróm-3-(3-klór-fenil)-5-(4-klór-fenil)-1-metil-piridinium-jodid előállítása

Az előállítást a 3. példa eljárása szerint végezzük. A 3. példa eljárása szerinti 4 g 4(1H)-piridinon intermediert foszfor-oxi-bromiddal brómozva 1,4 g megfelelő 4-bróm-piridint állítunk elő, melyből 1 g-ot metil-jodiddal reagáltatunk. Az eljárással 0,4 g 4-bróm-3-(3-klór-fenil)-3-(4-bróm-fenil)-1-metil-piridinium-jodidot kapunk.

Olvadáspont: 175–180 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 41,49%; H = 2,52%; N = 2,69%;

Mért: C = 41,25%; H = 2,54%; N = 2,65%.

12. példa

4-Bróm-1-etil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid előállítása

13. példa

1-Etil-4-jód-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid előállítása

A 9. példa szerinti 2 g 4-bróm-piridin intermedierhez 10 ml etil-jodidot adunk, és az elegyet 3 napig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az illékony anyagokat ezután vákuumban eltávolítjuk és a szilárd anyagot kloroform és hexán elegyből kristályosítjuk, így 0,25 g terméket kapunk.

Olvadáspont: 235–238 °C.

NMR és tömegspektrum szerint a termék közel 60 s%-ban a 12. példa vegyületét és közel 40 s%-ban a 13. példa vegyületét tartalmazza.

14. példa

3-(3-Bróm-fenil)-1-metil-4-metil-tio-5-fenil-piridinium-trifluor-metánszulfonát előállítása

A 2. példa szerinti 5 g 4(1H)-piridinon intermediert piridinben 5 g foszfor-pentaszulfiddal 2 óra hosszat visszafolyatás hőmérsékletén reagáltatunk. A reakcióelegyet ezután lassan vízre öntjük és a vizes elegyet szűrjük. A szilárd anyagot levegőn szá-

rítva és denaturált etanolból átkristályosítva 3,1 g 3-(3-bróm-fenil)-1-metil-5-fenil-piridintiont kapunk.

1 g tiont 5 ml metil-trifluor-metánszulfonáttal keverünk és a reakcióelegyet 4 napig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. A reakcióelegyet ezután vákuumban szárazra bepároljuk, és a maradékot kloroform és hexán elegyből kristályosítjuk. Az eljárással 1,1 g 3-(3-bróm-fenil)-1-metil-4-metil-tio-5-fenil-piridinium-trifluor-metánszulfonátot kapunk.

Olvadáspont: 165–168 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 46,15%; H = 3,27%; N = 2,69%;

Mért: C = 46,61%; H = 3,43%; N = 2,66%.

15. példa

1-Metil-4-metil-tio-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-trifluor metánszulfonát előállítása

Az 1. példa szerinti 5 g 1-metil-4(1H)-piridinon intermediert 5 g foszfor-pentaszulfiddal 50 ml piridinben a 14. példa eljárása szerint reagáltatunk. A reakcióval 3,6 g 1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridintiont állítunk elő.

1,5 g piridintiont a 14. példa eljárása szerint 4 ml metil-trifluor-metánszulfonáttal reagáltatva 1,3 g 1-metil-4-metil-tio-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-trifluor-metánszulfonátot állítunk elő.

Olvadáspont: 157–159 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 49,51%; H = 3,36%; N = 2,75%;

Mért: C = 49,65%; H = 3,43%; N = 2,72%.

16. példa

4-Klór-1,3-dietil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid előállítása

A Villsmeier reagenst kloroformban 20 g foszgénből és 15 g dimetil-formamidból állítjuk elő. A reagenshez 24 g 1-(3-trifluor-metil-fenil)-2-pentanont adunk és az elegyet 30 percig visszafolyatás közben keverjük, majd 8 ml tömény ammónium-hidroxidot adunk hozzá és az elegyet a kloroform elpárologtatásáig vízfürdőn keverjük. Az elegyhez ezután újból 50 ml ammónium-hidroxidot adunk és vízfürdőn 30 percig tovább keverjük. A reakcióelegyet ezután lehűtjük és dietil-éterrel extraháljuk. Az éteres fázist vízzel mossuk, magnézium-szulfáton szárítjuk, és vákuumban bepároljuk. A maradékot előbb szilikagéllel töltött oszlopon 10 tf% etil-acetátot tartalmazó benzollal kromatografáljuk. A negyedik frakciót alumínium-oxidon 50% etil-acetát tartalmazó benzollal újból kromatografáljuk. A második frakciót vákuumban oldószermentesítve olajos folyadékként 5,5 g 4-klór-3-etil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridint kapunk.

2 g előbbi klór-piridint etil-jodiddal szobahőmérsékleten reagáltatva 1,5 g 4-klór-1,3-dietil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodidot állítunk elő.

Olvadáspont: 138–139 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 43,51%; H = 3,65%; N = 3,17%;

Mért: C = 43,79%; H = 3,79%; N = 3,21%.

17. példa

4-Dimetil-amino-3-etil-1-metil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid előállítása

A 16. példa alumínium-oxidon végzett kromatografálásának harmadik frakcióját betöményítve 3 g 4-dimetil-amino-1-etil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridint kapunk. Az intermediert kloroformban oldjuk és szobahőmérsékleten metil-jodiddal reagáltatjuk. Az eljárással 4-dimetil-amino-3-etil-1-metil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodidot állítunk elő.

Olvadáspont: 138–139 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 43,51%; H = 3,65%; N = 3,17%;

Mért: C = 43,79%; H = 3,79%; N = 3,21%.

18. példa

4-Dimetil-amino-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid előállítása

28 g 1-fenil-3-(3-trifluor-metil-fenil)-2-propanont 45 g foszfor-oxi-kloridból és 22 ml dimetil-formamidból készített Villsmeier reagenssel kloroformban visszafolyatás közben 1,5 óra hosszat reagáltatunk. A reakcióelegyet ezután a 16. példában leírt módon ammónium-hidroxiddal reagáltatjuk. Az olajos terméket szilikagéllel töltött oszlopon 20 tf% etil-acetátot tartalmazó benzollal tisztítva 6,5 g 4-dimetil-amino-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridint kapunk.

2 g piridin intermediert kloroformban metil-jodiddal szobahőmérsékleten egy éjjelen át reagáltatunk. A reakcióelegyet ezután vákuumban szárazra bepároljuk, és a maradékot dietil-éterrel elkeverjük. A szilárd anyagot acetonban felvesszük és hűtőszekrényben kristályosítjuk. Az eljárással 0,5 g 4-dimetil-amino-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodidot kapunk.

Olvadáspont: 173–175 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 52,08%; H = 4,16%; N = 5,78%;

Mért: C = 52,13%; H = 3,90%; N = 5,57%.

19. példa

5-(3-Bróm-fenil)-4-metoxi-1-metil-3-fenil-piridinium-metánszulfonát előállítása

4,0 g 5-(3-bróm-fenil)-1-metil-3-fenil-4(1H)-piridinont és 20 ml metil-metánszulfonátot benzolban 6 óra hosszat visszafolyatás közben melegítünk. Az elegyet lehűtjük és az oldószert vákuumban eltávolítjuk. A terméket nem sikerült kristályosítani. A kapott maradékot etil-acetátban oldva szilikagéllel töltött oszlopon átengedjük. A fronttal futó szennyezések eltávolítása után az oszlopot etanollal

kimossuk. Az etanolos frakciókat ismét szilikagéllel töltött oszlopra öntjük, és a fronttal futó szennyezéseket eltávolítjuk. Az oszlopot etanollal lemossuk, és az etanolt eltávolítjuk. Kitermelés: 0,75 g kemény üvegszerű anyag. A termék NMR-spektruma a várt só szerkezetét mutatja. Például, 4,4 ppm-nél egy N—CH_3 sáv van, és 8,7 ppm-nél a piridingyűrű 2- és 6-helyzetű hidrogénsávja jelentkezik. Ahogy ez a piridiniumsókra jellemző, ez a két sáv a kiindulási piridinon megfelelő sávjaitól eltolódik.

20. példa

4-Etil-tio-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid előállítása

2,0 g 1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridintiont és 10 ml etil-jodidot 10 percig (oldódásig) vízfürdőn melegítünk. A reakcióelegyet ezután szobahőmérsékleten 3 napig állni hagyjuk. A képződött csapadékot szűrve 2,7 g 4-etil-tio-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodidot kapunk.

Olvadáspont: 140–143 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 50,31%; H = 3,82%; N = 2,79%;

Mért: C = 50,12%; H = 3,94%; N = 2,62%.

21. példa

3-(4-Klór-fenil)-4-metoxi-1-metil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-fluorszulfonát előállítása

2,0 g 3-(4-klór-fenil)-1-metil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridinon és 15 ml kloroform oldatához 5,0 ml metil-fluorszulfonátot adunk, és az elegyet 2 napig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az oldószert ezután vákuumban eltávolítjuk, a maradékot kloroformban oldjuk és az oldatot vízzel mossuk. A kloroformot ledesztilláljuk, és a maradékot kloroform és hexán elegyből átkristályosítjuk, így 0,4 g terméket kapunk.

Olvadáspont: 224–227 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 47,78%; H = 3,06%; N = 2,65%;

Mért: C = 51,29%; H = 3,70%; N = 2,93%.

22. példa

4-Jód-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid előállítása

A 9. példa termékéből 1,0 g-ot és 2,0 g nátrium-jodidot dimetil-formamidban vízfürdőn 4 óra hosszat melegítünk. A reakcióelegyet ezután vízre öntjük, a képződött csapadékot leszűrjük, melyet eldobunk. A vizes oldatból állással a kívánt vegyület csapódik ki. Az elegyet leszűrjük, így 0,155 g 4-jód-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodidot kapunk.

Olvadáspont: 220–224 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 40,24%; H = 2,49%; N = 2,47%;

Mért: C = 40,49%; H = 2,61%; N = 2,46%.

23. példa

1-Metil-4-metil-tio-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-metánszulfonát előállítása

20 g 1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridintiont 6,0 g metil-metánszulfonáttal benzolban egy éjjelen át (mintegy 16 óra) visszafolyatás közben melegítünk. Az oldószert vákuumban eltávolítjuk és a maradékot kloroform és éter elegyből kristályosítjuk. Az eljárással 1,9 g 1-metil-4-metil-tio-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium metánszulfonátot kapunk.

Olvadáspont: 154–157 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 55,37%; H = 4,43%; N = 3,07%;

Mért: C = 55,60%; H = 4,20%; N = 3,32%.

24. példa

4-Izopropil-tio-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-bromid előállítása

2,0 g 1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridintiont és 20 ml 2-bróm-propánt benzolban egy éjjelen át visszafolyatás közben melegítünk. A maradékot kloroform és hexán elegyéből átkristályositva 1,5 g 4-izopropil-tio-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-bromidot kapunk.

Olvadáspont: 71–74 °C.

25. példa

4-Metoxi-1-metil-3-(3-metil-fenil)-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-fluorszulfonát előállítása

2,0 g 1-metil-3-(3-metil-fenil)-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridinon és 5 ml metil-fluorszulfonát elegyét két napig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. A metil-fluorszulfonát feleslegének vákuumban történő eltávolítása után, a maradékot kloroformban elkeverjük. A kloroformos oldatot háromszor vízzel mossuk és magnézium-szulfáton szárítjuk. A kloroformot vákuumban eltávolítva és a maradékot kloroform és éter elegyből átkristályosítva 0,8 g 4-metoxi-1-metil-3-(3-metil-fenil)-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-fluorszulfonátot kapunk.

Olvadáspont: 123–126 °C.

26. példa

4-Metoxi-1-metil-3-fenoxi-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-fluorszulfonát előállítása

2,0 g 1-metil-3-fenoxi-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridinon és 10 ml kloroform oldatához 4,0 ml metil-fluorszulfonátot adunk és az elegyet négy napig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. A reakció-

elegyet ezután vízzel mossuk és a kloroformot vákuumban eltávolítjuk. Kitermelés: 1,2 g 4-metoxi-1-metil-3-fenoxi-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-fluorszulfonat. Az olajos termék nem kristályosodik.

27. példa

4-Metoxi-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-metánszulfonát előállítása

2,5 g 1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridinont és 10 ml metil-metánszulfonátot 100 ml benzolban 2 napig visszafolyatás közben melegítünk. A reakcióelegyet ezután lehűtjük és a benzolt vákuumban eltávolítjuk. Az olajos anyag éter és aceton elegyben megszilárdul, így 1,5 g 4-metoxi-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-metánszulfonátot kapunk.

Olvadáspont: 55–59 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 57,40%; H = 4,59%; N = 3,19%;

Mért: C = 57,22%; H = 4,68%; N = 3,21%.

28. példa

4-Bróm-5-(3-bróm-fenil)-1-metil-3-fenil-piridinium-jodid előállítása

1,0 g 4-bróm-5-(3-bróm-fenil)-3-fenil-piridinhez 5 ml metil-jodidot adunk. Mintegy 1 óra után olajos anyag kezd képződni. A reakcióelegyet egy éjjelen át állni hagyjuk és a felesleges metil-jodidot elpárologtatjuk. A visszamaradt szilárd sárga anyagot kloroform és hexán elegyből átkristályosítva 1,1 g 4-bróm-5-(3-bróm-fenil)-1-metil-3-fenil-piridinium-jodidot kapunk.

Olvadáspont: 184–187 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 40,71%; H = 2,66%; N = 2,64%;

Mért: C = 40,90%; H = 2,56%; N = 2,64%.

29. példa

4-Benzil-tio-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-klorid előállítása

2,0 g 1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridintiont és 10 ml benzil-kloridot benzolban 6 óra hosszat visszafolyatás közben melegítünk. A reakcióelegyet ezután lehűtjük és a benzolt vákuumban eltávolítjuk. A maradékot benzolban oldjuk és szilikagéllel töltött oszlopra öntjük, majd az oszlopot benzollal lemossuk. Az oszlopról a terméket denaturált etanollal távolítjuk el. Az oldatról az etanolt ledesztilláljuk és a maradékot éterből átkristályosítjuk. Kitermelés: 0,7 g 4-benzil-tio-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-klorid.

Olvadáspont: 70–73 °C.

30. példa

1-Metil-4-metil-tio-3-n-propil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid előállítása

1,0 g 1-metil-3-n-propil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-4(1H)-piridintiont és 3,0 ml metil-jodidot vízfürdőn 0,5 óra hosszat melegítünk. A reakcióelegyet ezután lehűtjük és a szilárd terméket leszűrjük. A terméket kloroform és hexán elegyből átkristályosítva 0,7 g 1-metil-4-metil-tio-3-n-propil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodidot kapunk.

Olvadáspont: 76–80 °C.

Elemzési eredmények:

Számított: C = 45,04%; H = 4,22%; N = 3,09%;

Mért: C = 44,76%; H = 4,03%; N = 3,20%.

A találmány szerinti hatóanyagok kiemelkedő aktivitását, a hatóanyagokat tartalmazó szerekkel végzett kísérletek, tesztek alábbi eredményeit mutatják.

A találmány leírásában a keverékek hatóanyagát képező vegyületek felhasználási arányát a földeken kilogramm hatóanyag per hektár (kg/ha) mennyiséggel fejezzük ki.

Az alábbi táblázatokban a kitöltetlen helyek azt jelentik, hogy a hatóanyagokat a megnevezett fajokra nem teszteltük. Néhány esetben, a növényfajokkal szemben ismételten tesztelt hatóanyagok eredményeit átlagoltuk.

Mindegyik teszt tartalmaz nem kezelt kontroll-növényeket vagy parcellákat. A találmány szerinti hatóanyagokat tartalmazó keverékekkel elért aktivitás értékelését a kezelt növények vagy parcellák kontrollal történő összehasonlításával végeztük.

1. kísérlet:

Melegházi vizsgálat

Négyszögletes műanyag edényeket sterilizált homokkal keveri termőtalajjal töltünk meg, amelybe paradicsom, pirokmuhar és disznóparéj magokat ültetünk. Mindegyik edényt külön műtrágyázzuk.

A szereket néhány edényben kihajtás előtt, míg másokban kihajtás után alkalmazzuk. A kihajtás utáni felhasználáshoz a keveréket a magok elültetése után mintegy 12 nappal a kihajtott növényekre permetezzük. Kihajtás előtti felhasználáshoz a keverékeket a magok elültetését követő napon a talajra permetezzük.

Mindegyik hatóanyagot aceton : etanol (1 : 1 tf) arányú elegyében 2 g/100 ml koncentrációban oldjuk. Az oldat 2 g/100 ml mennyiségben anionos és nemionos felületaktív szerek (Dupanol ME és Polyron H) keverékét is tartalmazza. Ionmentes vízzel 1 ml oldatot 4 ml-re hígítunk, és a kapott oldatból mindegyik edényen 1,5 ml-t használunk. Ez a kezelés 16,8 kg/ha hatóanyag-felhasználásnak felel meg.

A kezelés után az edényeket melegházba tesszük, vízzel szükség szerint öntözzük, és a keverékek felhasználása után 10–13 nappal megfigyeljük a hatást. Mindegyik vizsgálat során nem kezelt kontroll-növényeket alkalmazunk standardként.

A vizsgálat eredményeit a következő táblázat

mutatja. A hatóanyagokat az előállítási példák sorszámával azonosítjuk.

A herbicid hatást 1-től 5-ig terjedő skálával jellemezzük: 1 érték a károsodás nélküli növényeket, és az 5 érték a növények elpusztulását vagy a csírázás elmaradását jelenti.

1. Táblázat

A hatóanyag azonosítási száma	Kihajtás előtt			Kihajtás után		
	paradicsom	pirokujjas muhar	disznóparéj	paradicsom	pirokujjas muhar	disznóparéj
3	4	5	5	4	5	5
7	3	4	4	3	4	3
9	5	5	5	4	3	3

2. kísérlet:

Melegházi vizsgálat hétféle növénnyel

A vizsgálatot általában az 1. kísérletben leírt eljáráshoz hasonlóan folytatjuk le. A magokat műanyag edények helyett lapos fémtálcákba ültetjük. A hatóanyagokat az előbbi eljárások szerint formáljuk, kivéve azt, hogy a hatóanyagot 6 g/100 ml mennyiségben oldjuk, és a tálcákon való felhasználás előtt 1 rész szerves oldatot 12 rész vízzel higítunk. A keveréket hatóanyag-tartalmukra vonatkoztatva 9,0 kg/ha dózisban használjuk. A vizsgálat eredményeit a 2. táblázat mutatja: a hatóanyagokat az előállítási példák sorszámával azonosítjuk.

3. kísérlet:

Melegházi vizsgálat többféle növényfajon

A vizsgálat során a hatóanyagokat az 1. kísérletben leírtak szerint formáljuk. Különböző hatóanyag-tartalmú keverékeket kihajtás előtt és kihajtás után a táblázatokban megadott különböző felhasználási dózisokban alkalmazzuk. A kihajtás előtti vizsgálat eredményeit a 3. táblázat, a kihajtás utáni vizsgálat eredményeit pedig a 4. táblázat mutatja. A hatóanyagokat az előállítási példa sorszámával azonosítjuk.

2. Táblázat

A hatóanyag azonosítási száma	Kihajtás előtt							Kihajtás után						
	kukorica	pirokmuhar	disznóparéj	rókafarkfű	selyemperje	hajnalka	vasvirág	kukorica	pirokmuhar	disznóparéj	rókafarkfű	selyemperje	hajnalka	vasvirág
1	2	5	5	4	4	4	2	4	4	4	4	4	3	2
2	2	4	4	4	3	4	2	3	3	3	3	3	3	2
3	2	5	5	5	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2
4	2	4	3	4	3	3	2	2	2	3	2	2	2	2
5	2	4	5	5	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2
6	3	5	4	5	4	2	3	2	3	3	2	2	2	2
7	3	5	4	4	3	2	1	2	2	2	3	3	2	2
8	2	2	2	4	2	2	1	1	1	2	1	2	1	1
10	1	3	2	3	2	2	2	3	2	2	3	3	3	3
11	2	5	4	5	4	3	2	2	2	3	3	3	2	2
19	4	5	5	4	4	4	3	3	3	4	3	3	2	3
20	2	4	1	3	3	2	1	2	2	2	2	2	2	2
21	2	3	4	3	2	1	1	3	3	3	2	2	2	2
22	4	5	5	5	5	3	2	3	3	3	3	3	3	2
23	2	3	2	2	1	1	1	3	4	3	3	4	2	2
24	4	5	5	5	5	5	5	2	3	3	2	2	2	2
25	2	2	2	3	1	1	1	3	4	4	3	3	2	2
26	3	4	1	3	3	2	1	3	3	3	3	2	2	2
27	2	2	1	2	1	3	2	3	4	4	3	3	3	3
28	4	5	5	5	5	5	5	3	3	3	2	2	2	2
29	4	5	5	5	4	4	3	3	4	3	3	2	2	2
30	1	4	2	5	3	2	1	2	2	2	2	2	3	2

4. Táblázat

A hatóanyag azonosítási száma	kg/ha	Kihajtás után						
		kukorica	pirokmuhar	disznóparéj	rókafarkfű	selyemperje	hajnalka	vasvirág
23	4,5	3	2	3	3	3	3	2
	2,24	2	2	2	2	2	3	2
	1,1	2	2	3	2	2	3	2
25	4,5	4	3	3	3	3	3	3
	2,24	3	3	3	3	3	3	3
	1,1	3	3	3	3	2	3	3
27	4,5	4	4	4	3	3	3	3
	2,24	4	3	3	3	3	3	3
	1,1	4	4	3	2	3	3	3

9

3. Táblázat

Kihajtás előtt

Hatóanyag azonosítási száma	Dózis kg/ha	kukorica	gyapot	szójabab	búza	lucerna	cukorrépa	rizs	uborka	paradicsom	közönséges kakaslábfű	libatop	pirokmuhar	mustár	disznóparéj	rókafarkfű	vadzab	selyemperje	maszlag	hajnalka	vasvirág
1	1,1	2	1	2	1	2	4	1	1	2	2	4	4	4	5	2	1	2	2	2	2
2	4,5	2	1	2	3	3	5	2	1	2	2	4	4	4	3	3	1	3	2	3	2
5	1,1	1	1	2	2	2	4	1	2	1	2	4	3	4	3	3	2	3	2	2	1
6	0,28	3	1	1	1	2	3	1	1	2	4	5	3	3	5	3	2	2	3	2	2
7	1,1	3	1	3	2	5	5	2	2	5	3	4	5	3	5	4	3	3	2	2	2
19	4,5	4	1	4	4	5	5	1	2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
	2,24	3	2	4	4	5	4	1	1	4	4	5	5	5	5	5	4	4	4	5	3
	1,1	3	1	3	3	4	5	1	1	2	4	5	5	4	5	5	3	3	3	3	3
20	4,5	1	1	1	1	1	2	3	2	3	1	2	1	1	2	4	1	1	2	1	1
	2,24	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	3	2	3	1	2	3	2	1
	1,1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	1	1	1	1
22	1,1	4	1	2	2	3	-	2	1	2	3	5	5	3	5	1	2	3	3	2	2
	0,56	3	1	1	2	2	-	1	1	1	3	4	4	2	5	1	2	3	2	1	1
	0,28	2	1	1	1	1	-	2	1	1	2	4	4	2	5	4	2	2	2	1	1
24	4,5	3	1	3	2	3	5	1	3	5	4	5	5	5	5	4	3	4	4	3	3
	2,24	3	1	2	1	3	5	2	3	5	4	5	5	5	5	5	4	4	4	4	3
	1,1	1	1	1	2	2	4	1	1	1	4	4	4	4	5	1	2	1	1	2	2
26	4,5	3	1	2	3	5	5	1	2	5	5	4	5	5	5	5	2	3	4	4	3
	2,24	2	1	2	2	3	5	1	1	2	4	5	5	4	5	4	2	2	2	2	2
	1,1	1	1	1	1	2	3	1	1	2	3	4	4	3	5	3	2	1	2	2	2
28	4,5	3	1	3	2	3	4	1	2	3	3	5	5	4	5	5	3	3	2	4	3
	2,24	3	1	2	2	3	4	1	1	2	3	5	5	3	5	5	3	3	2	2	2
	1,1	2	1	2	2	3	4	1	1	3	3	5	5	4	5	4	2	2	2	2	2
29	4,5	2	1	2	2	2	4	2	2	3	3	5	5	4	5	5	4	3	2	3	2
	2,24	2	1	2	2	2	3	1	2	2	3	4	5	3	5	4	2	2	2	2	2
	1,1	2	1	1	1	1	3	1	1	2	2	3	3	2	4	3	2	1	1	2	2
30	4,5	1	1	1	1	2	2	1	1	2	2	3	–	2	1	3	2	3	2	2	1
	2,24	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	2	–	1	2	1	1	1	1	1	1
	1,1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	3	–	1	1	1	1	1	1	1	1

5. Táblázat

A találmány szerint előállított és vizsgált (I) általános képletű vegyületek

A hatóanyag (a példa) száma	R	R^1	R^2	R^3	E (ion)
1.	$-CH_3$	CH_3O-	Ph	$-CF_3$	metil-szulfonil
2.	$-CH_3$	CH_3O	3-Br-Ph	H	metil-szulfonil
3.	$-CH_3$	Cl	3-F-Ph	Cl	jodid
4.	$-CH_3$	Cl	3-Cl-Ph	H	jodid
5.	$-CH_3$	Cl	4-Cl-Ph	$-CF_3$	jodid
6.	$-CH_3$	Cl	Ph	$-CF_3$	jodid
7.	$-CH_3$	Cl	3-Cl-Ph	Cl	jodid
8.	$-C_2H_5$	Cl	3-CH_3-Ph	H	jodid
9.	$-CH_3$	Br	Ph	$-CF_3$	jodid
10.	$-CH_3$	CH_3O-	3-CH_3O-Ph	H	trifluor-metil-szulfonil
11.	$-CH_3$	Br	3-Cl-Ph	Cl	jodid
12.	$-C_2H_5$	Br	Ph	$-CF_3$	jodid
13.	$-C_2H_5$	J	Ph	$-CF_3$	jodid
14.	$-CH_3$	CH_3S-	3-Br-Ph	H	trifluor-metil-szulfonil
15.	$-CH_3$	CH_3S-	Ph	$-CF_3$	trifluor-metil-szulfonil
16.	$-C_2H_5$	Cl	$-C_2H_5$	$-CF_3$	jodid
17.	$-CH_3$	$(CH_3)_2N-$	$-C_2H_5$	$-CF_3$	jodid
18.	$-CH_3$	$(CH_3)_2N-$	Ph	$-CF_3$	jodid
19.	$-CH_3$	CH_3O-	Ph	Br	metil-szulfonil
20.	$-CH_3$	C_2H_5S	Ph	$-CF_3$	jodid
21.	$-CH_3$	CH_3O-	4-Cl-Ph	$-CF_3$	fluor-szulfonil
22.	$-CH_3$	J	Ph	$-CF_3$	jodid
23.	$-CH_3$	CH_3S-	Ph	$-CF_3$	metil-szulfonil
24.	$-CH_3$	$(CH_3)_2CHS-$	Ph	$-CF_3$	bromid
25.	$-CH_3$	CH_3O-	3-CH_3-Ph	$-CF_3$	fluor-szulfonil
26.	$-CH_3$	CH_3O-	PhO	$-CF_3$	fluor-szulfonil
27.	$-CH_3$	CH_3O	Ph	$-CF_3$	metil-szulfonil
28.	$-CH_3$	Br	Ph	Br	jodid
29.	$-CH_3$	benziltio	Ph	$-CF_3$	klorid
30.	$-CH_3$	CH_3S-	n-C_3H-	$-CF_3$	jodid

Megjegyzés: Ph: fenilcsoport.

10

A találmány szerinti készítmények aktivitásának széles spektrumát az előbbi kísérletek világosan bizonyítják. A tesztek eredményei kiemelik a készítmények hatásosságát egynyári füvek és széleslevelű gyomokkal szemben.

Amint azt az előbbi kísérletek eredményei szemléltetik, a készítmények előnyösen alkalmazhatók nemkívánatos fűszerű növények fejlődőképességének csökkentésére.

Néhány esetben – amint ezt a hatástani vizsgálatok eredményei igazolják – az összes kezelt növény elpusztul. Más esetekben egyes növények elpusztulnak, mások károsodnak. Magától értetődik, hogy a nemkívánatos növénypopuláció fejlődőképességének csökkentése az egyes növények károsításával, vagy némelyik elpusztításával, és mások károsításával lényeges még akkor is, ha a növénypopuláció valamely része a kezelést túléli. A növények, melyek fejlődőképessége csökken, rendkívül fogékonyak megterhelésekre, mint betegségekre, aszályra, tápanyaghiányra és hasonlókra, melyek normálisan a növényekre hatással vannak.

Így a kezelt növények, még ha a hatóanyagtartalmú keverékekkel történő kezelést túl is élik, a környezetet ért hatások következtében valószínűen el is pusztulnak. Továbbá, ha a kezelt növények mezőgazdasági vetésterületen nőnek, a haszonnövények, mivel normálisan fejlődnek, a csökkent fejlődőképességű növényeket elnyomják. Ennek következtében, a haszonnövények napfény- és tápanyag-felvétel szempontjából sokkal előnyösebb helyzetbe kerülnek, mint a kezelt, nemkívánatos növények. Parlagon hagyott földeken vagy ipartelepeken a növények fejlődőképességét csökkentjük, ezáltal a kezelt növények víz- és tápanyag-fogyasztását a minimálisra csökkentjük, így a tűzveszély és a növények jelenléte által okozott egyéb kár elkerülhető.

A találmány szerinti hatóanyagokat tartalmazó készítmények hatásos herbicid szerek kihajtása előtt vagy kihajtás után.

Mint ahogy ezt a példák mutatják, a készítmények kihajtás előtti felhasználása a talaj felületén, vagy a talajba bekeverve, egyaránt hatásos.

Előnyösek azok a készítmények, melyek hatóanyaga:

4-metoxi-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-trifluor-metil-szulfonát,

4-klór-3-(4-klór-fenil)-1-metil-5-(3-trifluormetil-fenil)-piridinium-jodid,

4-klór-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodid,

4-klór-3,5-bisz-(3-klór-fenil)-1-metil-piridinium-jodid, és a

4-bróm-3-(3-klór-fenil)-5-(4-klór-fenil)-1-metil-piridinium-jodid.

Mint ahogy ezt az előző példák igazolják, a találmány szerinti készítmények számos haszonnövény, így gyapot, uborka, búza és rizs mellett biztonságosan használhatók.

A találmány szerinti készítmény felhasználási aránya, az adott növényfajok elpusztítására, természetesen a keverékek alkalmazási módszerétől, a klimatikus viszonyoktól, a talajszerkezettől, a talaj víz- és szervesanyag-tartalmától, és a növénytermesztő szakemberek előtt jól ismert más tényezőktől függ. Azt találtuk, hogy az optimális felhasználási arány mintegy 0,25–20 kg hatóanyag/ha, előnyösen az 1–10 kg hatóanyag/ha.

A készítmények a legjobb hatást akkor fogják kifejteni, amikor a növények fejlődnek vagy csíráznak. Talajon téli időszakban is alkalmazhatók, ezzel elpusztulnak azok a gyomok, melyek az elkövetkezendő meleg időszakban indulnak csírázásnak.

Ha a keverékeket egynyári haszonnövények mellett használjuk, akkor célszerű a kihajtás előtti felhasználás a vetés idejében. Amennyiben a készítményt a talajba bekeverjük, akkor ezt rendszerint közvetlenül a vetés előtt végezzük el. Amennyiben a talaj felületén használjuk, akkor ezt rendszerint legegyszerűbben közvetlenül a vetés után végezzük.

A készítményeket a mezőgazdaságban szokásos módon használjuk. Talajon történő felhasználásra a keverékeket vízben diszpergált vagy granulált készítmények formájában alkalmazzuk. Kihajtott növények kezelésekor általában vízben diszpergált készítményt használunk. Ilyen célra bármilyen típusú permetező és granulátumszóró berendezés alkalmazható. Amennyiben a készítményt a talajba keverjük, akkor bármilyen, talajba való bekeverésre alkalmas berendezés – így tárcsás borona, gépi hajtású forgókapa – használható.

A találmány szerinti készítmények vízi és szárazföldi gyomok irtására egyaránt használhatók. Ilyen vízi gyomnövények – például a békanyál, a vízi cickafark, a hínár – úgy irthatók, hogy a készítményt a vízben mintegy 0,1–10 ppm hatóanyagkoncentrációban diszpergáljuk.

A találmány szerinti készítmények hatóanyagot és inert hordozóanyagokat tartalmaznak. Általában, a keverékeket a mezőgazdasági kémiában szokásos módon formáljuk.

A hatóanyagokat általában koncentrált keverékként formáljuk, melyeket a talajon vagy a levélzeten 0,1–5 súly% hatóanyag-tartalmú vizes diszperziók vagy emulziók formájában alkalmazzuk. A vízben diszpergálható vagy emulgeálható keverékek vagy szilárdak, mint az ismert nedvesíthető porok, vagy folyékonyak, mint az ismert emulgeálható koncentrátumok. A nedvesíthető porok a hatóanyagok, inert hordozóanyagok és felületaktív szerek egységes, finomeloszlású keverékei. A hatóanyagkoncentráció szokásosan mintegy 10–80 súly%. Inert hordozóanyag például az attapulgit, a kaolin, a montmorillonit, a diatomaföld vagy a tisztított szilikátok. Hatásos felületaktív szervek például a szulfonált ligninek, a kondenzált naftalin-szulfonátok, a naftalin-szulfonátok, az alkil-benzolszulfonátok, az alkil-szulfonátok és a nem ionos, felületaktív szerek, mint az etilén-oxid és fenol adduktja, melyeket a nedvesíthető porok mintegy 0,5–10 súly%-ban tartalmazzák.

Amennyiben a hatóanyag-tartalmú keverékeket talajon alkalmazzuk, például kihajtás előtti felhasználásra, akkor megfelelő a granulált készítmény használata. Az ilyen formulázás a hatóanyagokat granulált, inert hordozóanyagon diszpergálva tartalmazza. Ilyen hordozóanyag például a durván őrölt agyag. A granulátum szemcsemérete rendszerint 0,1–3 mm. A granulátumokra szokásos formá-

zási eljárás abból áll, hogy a hatóanyagot egy olcsó oldószerben oldjuk, és az oldatot egy megfelelő szilárd anyagot keverő berendezésben a hordozóanyaghoz adjuk. Némileg kevésbé gazdaságos, ha a hatóanyagot nedves agyag, vagy más inert hordozóanyag gyurmájában diszpergáljuk, és a kívánt granulált termék előállításához ezt szárítjuk és durván porítjuk.

A találmány szerinti készítmények például a következő összetétellel állíthatók elő:

25 súly%-os nedvesíthető por:

4-izopropiltio-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-bromid	25 súly% (hatóanyag)
Aerosol OT-B	3 súly% (nedvesítőszer)
Lignosite–40	4 súly% (diszpergálószer)
Zeolex–7	10 súly% (folyóképesség növelő)
Barden agyag	58 súly% (hígítószer)

50 súly%-os nedvesíthető por:

5-(3-bróm-fenil)-4-metoxi-1-metil-3-fenil-piridinium-metánszulfonát	50 súly% (hatóanyag)
Dupanol ME	5 súly% (nedvesítőszer)
Polyron H	5 súly% (diszpergálószer)
HiSil 223	10 súly% (folyóképesség növelő)
Barden agyag	30 súly% (hígítószer).

75 súly%-os nedvesíthető por:

4-klór-3,5-bisz(3-klór-fenil)-1-metil-piridinium-jodid	75 súly% (hatóanyag)
Aerosol OT–B	5 súly% (nedvesítőszer)
Marasperse N	5 súly% (diszpergálószer)
Zeosyl–100	5 súly% (folyóképesség növelő)
Attaclay	10 súly% (hígítószer).

Az alkotórészek a következő összetételűek:

	Vegyi összetétel
Aerosol OT–B	dioktil-nátrium-szulfoszukcinát
Dupanol ME	nátrium-lauril-szulfonát
Lignosite–40	módosított ligninszulfát vagy -szulfonát
Polyron H	módosított ligninszulfát vagy -szulfonát
Marasperse N	módosított ligninszulfát vagy -szulfonát
Zeolex 7	finomszemcséjű szilíciumdioxid
HiSil 223	finomszemcséjű szilíciumdioxid
Zeosyl–100	finomszemcséjű szilíciumdioxid
Darden agyag	kaolin
Attaclay	attapulgit agyag

12

Szabadalmi igénypontok

1. Herbicid szer, *azzal jellemezve,* hogy hatóanyagként 0,01–80 súly%-ban olyan kvaterner aminsót tartalmaz, amelynek (I) általános képletében:

– R jelentése metil- vagy etilcsoport;

– R^1 jelentése halogénatom, metoxi-, 1–4 szénatomszámú alkil-tio- vagy benzil-tio-csoport;

– R^2 jelentése fenoxi-, 1–4 szénatomszámú alkil-fenilcsoport, vagy halogénatommal, 1–4 szénatomszámú alkil-, vagy 1–4 szénatomszámú alkoxicsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport;

– R^3 jelentése hidrogénatom, trifluor-metilcsoport vagy halogénatom; és

– E jelentése halogenid-, trifluor-metil-szulfonil-, fluor szulfonil- vagy metil-szulfonil-ion,

szilárd hordozó- vagy hígítóanyag – célszerűen szilícium-dioxid, kaolin és attapulgit – és/vagy felületaktív anyagok – célszerűen dioktil-nátrium-szulfoszukcinát, nátrium-lauril-szulfonát és lignin-szulfonátok vagy -szulfonátok – mellett.

2. Az 1. igénypont szerinti herbicid szer, *azzal jellemezve,* hogy hatóanyagként

4-metoxi-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-trifluor-metánszulfonátot,

4-klór-3-(4-klór-fenil)-1-metil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodidot,

4-klór-1-metil-3-fenil-5-(3-trifluor-metil-fenil)-piridinium-jodidot,

4-klór-3,5-bisz(3-klór-fenil)-1-metil-piridinium-jodidot vagy 4-bróm-3-(3-klór-fenil)-5-(4-klór-fenil)-1-metil-piridinium-jodidot tartalmaz.

3. Eljárás (I) általános képletű kvaterner aminsók előállítására – az (I) általános képletben:

– R jelentése metil- vagy etilcsoport;

– R^1 jelentése halogénatom, metoxi-, 1–4 szénatomszámú alkil-tio-, benzil-tio- vagy dimetil-amino-csoport;

– R^2 jelentése fenoxi-, 1–4 szénatomszámú alkil- vagy fenil-csoport, vagy halogénatommal, 1–4 szénatomszámú alkil vagy 1–4 szénatomszámú alkoxicsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport;

– R^3 jelentése hidrogénatom, trifluor-metilcsoport vagy halogénatom;

– E jelentése halogenid-, trifluor-metil-szulfonil-, fluor-szulfonil- vagy metil-szulfonil-ion –,

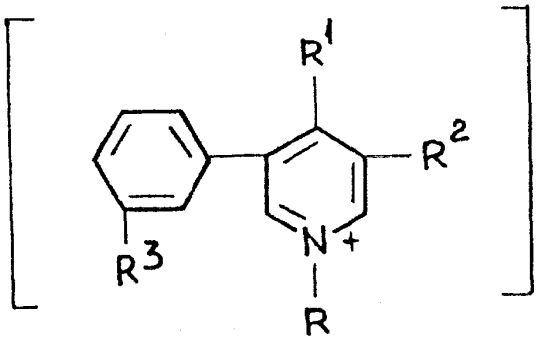
azzal jellemezve, hogy

a) (III) általános képletű piridinszármazékot – a képletben R^1, R^2 és R^3 jelentése a fent megadott – metil- vagy etil-halogeniddel, -fluor-szulfonáttal vagy -trifluor-metil-szulfonáttal vagy -metil-szulfonáttal metilezünk vagy etilezünk; vagy

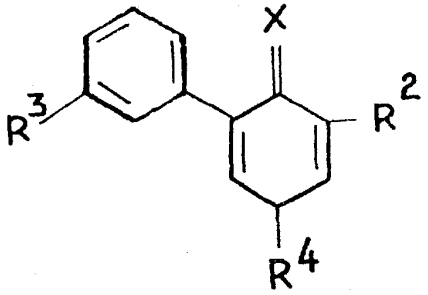
b) olyan aminsók előállítása esetén, amelyek (I) általános képletében R^1 jelentése metoxi-, 1–4 szénatomszámú alkil-tio- vagy benzil-tio-csoport és R, R^2, R^3, E és n jelentése a fent megadott, (IV) általános képletű vegyületet – R, R^2 és R^3 jelentése a fent megadott – alkil-halogeniddel, -fluor-szulfonáttal metil-szulfonáttal vagy trifluor-metil-szulfonáttal vagy benzil-halogeniddel reagáltatunk.

1 oldal rajz

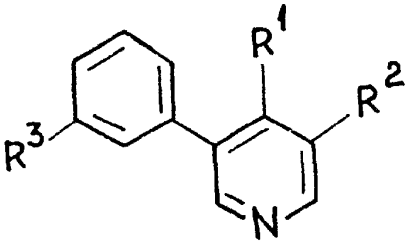
NSZO$_3$: C 07 C 87/68
A 01 N 33/12



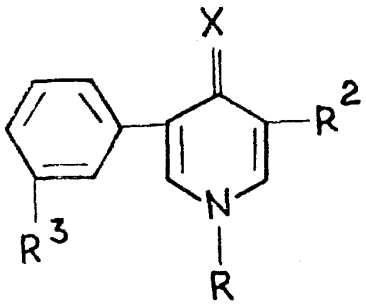
E (I)



(II)



(III)



(IV)