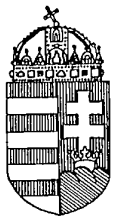


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

208 471 B

(21) A bejelentés száma: 7155/90
(22) A bejelentés napja: 1990. 11. 15.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 39 38 054 1989. 11. 16. DE
P 40 29 092 1990. 09. 13. DE

(51) Int. Cl.⁵

A 01 N 37/50

A 01 N 43/00

C 07 C 251/40

(40) A közzététel napja: 1991. 07. 29.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 11. 29. SZKV 93/11

(72) Feltalálók:

dr. Wingert, Horst, Mannheim (DE)
dr. Sauter, Hubert, Mannheim (DE)
dr. Brand, Siegbert, Birkenheide (DE)
dr. Lorenz, Gisela, Neustadt (DE)
dr. Ammermann, Eberhard, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. Wenderoth, Bernd, Lampertheim (DE)

(73) Szabadalmas:

BASF Ag., Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képviselő:

S.B.G. és K. Ügyvédi és Szabadalmi Iroda,
Budapest

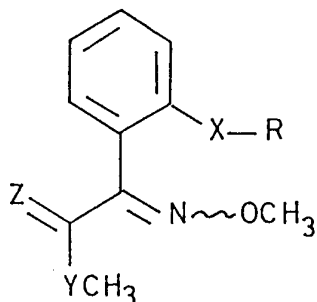
(54) **Hatóanyagként tiolkarbonsav-észtereket tartalmazó fungicid
készítmények és eljárás a hatóanyagok előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány hatóanyagként (I) általános képletű tiolkarbonsav-észtereket tartalmazó fungicid készítményekre, valamint hatóanyagaik előállítására vonatkozik. A képletben X jelentése metilén-oxi-, tiometilén- vagy oximetilén-csoport;
Y és Z jelentése kénatom vagy oxigénatom, azzal a

megkötéssel, hogy legalább egyikük oxigénatom-tól eltérő jelentésű, és

R jelentése adott esetben halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoport, vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport.



(I)

HU 208 471 B

A találmány tárgyát a hatóanyagként (I) általános képletű új tiolkarbonsav-észtereket tartalmazó fungicid készítmények valamint az előállításukra és hatóanyagaik előállítására szolgáló eljárás képezik.

Az (I) általános képletben a szubsztituensek jelentése a következő:

X jelentése metilén-oxi-, tiometilén- vagy oximetilén-csoport;

Y és Z jelentése kénatom vagy oxigénatom, azzal a megkötéssel, hogy legalább egyikük oxigénatomtól eltérő jelentésű, és

R jelentése adott esetben halogénatommal vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoport, vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport.

Az EP-A 1 253 213, EP-A 2 254 426 és EP A 2 299 694 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentésekből ismertek fenil-glioxilsav-oxim-szerkezetű fungicidek. A felsorolt bejelentésekben leírt vegyületek nagy részének fungicid hatása azonban nem teljesen kielégítő.

A jelen találmány célkitűzése az volt, hogy jobb hatású fungicideket bocsásson rendelkezésre.

A feladat megoldása érdekében végzett munkánk során találtuk a bevezetőben említett (I) általános képletű tiolkarbonsav-észtereket.

Az (I) általános képletű tiolkarbonsav-észtereket például úgy állíthatjuk elő, hogy egy (II) általános képletű karbonsav-észtert önmagában ismert módon (Organikum, 16. kiadás, 415. és 622. old.) egy (III) általános képletű karbonsavvá elszappanosítunk, majd ezt szintén önmagában ismert módon (Houben-Weyl, E5 kötet, 855. oldaltól, 1985. évi kiadás) metántiollal vagy egy alkálifém-metántiollal (I) általános képletű tiolkarbonsav-észterre reagáltatjuk; X és Y jelentése az (I) általános képletnél előbb megadottakkal azonos, T jelentése valamilyen alkohol maradéka, előnyösen egy 1-4 szénatomos alkilcsoport.

A (II) általános képletű kiindulási vegyületek a C=N kettős kötés miatt E/Z-izomerelegyként vagy pedig tiszta E- vagy Z-izomereként fordulnak elő, így a megfelelő végtermékek, beleértve az (I) általános képletű tiolkarbonsav-észtereket is, vagy E/Z-izomerelegyként vagy E- vagy Z-izomereként keletkeznek. Az általános képletekben a hullámvonal erre a tényre utal. Így mind az egyes izomer vegyületek mind pedig elegyeik a találmány oltalmi körébe tartoznak. A (II) általános képletű karbonsav-észterek ismert módszerekkel, például az EP-A 1 253 213, EP-A 2 254 426 és EP-A 2 229 694 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentésekben részletesen leírtak szerint állíthatók elő.

A (II) általános képletű karbonsav-észtereket rendszerint 60 °C-tól 120 °C-ig, előnyösen 90 °C-tól 110 °C-ig terjedő hőmérsékleten szappanosítjuk el, amennyiben vizes alkálifém-hidroxid oldattal, előnyösen kálium-hidroxid oldattal, célszerűen további oldószer nélkül reagáltatjuk. A reakcióelegyet azután szobahőmérsékleten tömény sósavoldattal 0,5 és 1,5, előnyösen 0,8 és 1,2 közötti pH-ra savanyítjuk, mire a (III) általános képletű karbonsav kiválik.

A (III) általános képletű karbonsavaknak az (I) általános képletű tiolkarbonsav-észterekké való reagáltatása történhet például karbonsav-kloridokon mint közti-termékeken át is (lásd Houben-Weyl, 8. kötet, 464. oldaltól, 1952), előnyösen azonban az imidazolidon vagy triazolidon át vezető egyszerűbb út. Előnyösen karbonil-diimidazollal dolgozunk, de használható például karbonil-di-1,2,4-triazol is (lásd Houben-Weyl, E5. kötet, 855. oldaltól, 1985). A reakciót inert vízmentes oldószerekben, így acetonitrilben vagy dimetilszulfoxidban, de különösen dimetil-formamidban végzzük, mégpedig -20 °C-tól 10 °C-ig, előnyösen -15 °C-tól 0 °C-ig terjedő hőmérsékleti tartományban, 6-tól 8-ig, előnyösen 6,5-től 7,5-ig terjedő pH-tartományban.

Ez után a reakció után rendszerint az aktivált sav elkülönítése nélkül, -20 °C-tól 40 °C-ig, főleg -15 °C-tól 30 °C-ig terjedő hőmérsékleten, metántiolt vagy egy alkálifém-metántiollátot adunk a reakcióelegyhez, mire az imidazolid vagy triazolid a tiollal vagy tiolláttal (I) általános képletű tiolkarbonsav-észterre reagál.

A találmány szerinti tiolkarbonsav-észtereket ezenkívül úgy is előállíthatjuk, hogy a megfelelő olyan (IV) általános képletű karbonsav-észtereket, amelyek képletében Y jelentése oxigénatom, illetve tiolkarbonsav-észtereket, amelyek képletében Y jelentése kénatom, 100 °C és 200 °C közötti hőmérsékleten valamilyenként bevívó reagenssel, például tetrafoszfor-dekaszulfiddal (P₄S₁₀; „foszfor-pentaszulfid”) vagy az (L) képletű Lawesson-reagenssel, előnyösen Lawesson-reagenssel [2,4-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3-ditia-2,4-difoszfát-2,4-diszulfid; lásd S. O. Lawesson; Bull. Soc. Chim. Belg., 87, 293 (1978)] reagáltatjuk valamilyen inert oldószerben, például xilolban vagy toluolban. (A képletekben R és Y az előbbiekből megadott jelentésűek.)

Az (I) általános képletű tiolkarbonsav-észterek előállítását a következő példákkal szemléltetjük.

1. példa

2-[(2-klór-fenoxi)-metil]-fenil-tioglioxilsav-metil-észter-O-metil-oxim előállítása

5 g 2-[(2-klór-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-metil-észter-O-metil-oximot 50 ml vizes 1 n kálium-hidroxid oldatban visszacsépegő hűtő alatt 2 óra hosszat forralunk. Lehűtés után az oldat pH-ját tömény sósavoldattal 1,0-re állítjuk. Az ekkor kiváló csapadékot kiszűrjük, és megszáritjuk. Így 4 g 2-[(2-klór-fenoxi)-metil]-fenil-glioxilsav-O-metil-oximot kapunk szintelen szilárd anyagként, amelyet utána 50 ml vízmentes dimetil-formamidban oldunk. Az oldathoz -10 °C hőmérsékleten 2,1 g karbonil-diimidazolt adunk, és további 2 óra hosszat ezen a hőmérsékleten keverjük. Utána hozzáadunk 0,89 g nátrium-metántiollátot, további 90 percig keverjük -10 °C-on és utána további 90 percig szobahőmérsékleten. Ezután hozzáadunk 100 ml metilén-dikloridot és 200 ml telített vizes nátrium-klorid oldatot, összerázás után elválasztjuk a szerves fázist, magnézium-szulfáton szárítjuk, és az oldószert vákuumban ledesztilláljuk. Így 3,8 g nyerste-terméket ka-

punk. Ezt szilikagéllal töltött oszlopon hexán/etil-acetát eluálószerrel végzett flash-kromatográfiával tisztítjuk. Termékként 2,3 g sárga szilárd anyagot kapunk, amelynek olvadáspontja 58–60 °C.

2. példa

2-[(2-Metil-fenoxi)-metil]-fenil-tioglixilsav-metil-észter-O-metil-oxim előállítása

10,2 g (33 mmol) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-glixilsav-metil-észter-O-metil-oximot 50 ml xilolban 16,6 g (41 mmol) Lawesson-reagenssel elegyítünk. A reakcióelegyet 24 óra hosszat forraljuk visszacsépegő hűtő alatt, majd az oldószert vákuumban eltávolítjuk. Szilikagélen etil-acetát/hexán eleggyel végzett kromatográfiával 6,3 g cím szerinti vegyületet kapunk fekete olajként.

Kitermelés: 59%.

Az ^1H -NMR spektrum (CDCl_3) adatai: $\alpha = 2,27$ (s, 3H), 4,03 (s, 3H), 4,19 (s, 3H), 4,95 (s, 3H), 6,78–7,61 ppm (m, 8H).

3. példa

2-[(2-Metil-fenoxi)-metil]-fenil-ditioglixilsav-metil-észter-O-metil-oxim előállítása

5 g (15 mmol) 2-[(2-metil-fenoxi)-metil]-fenil-tioglixilsav-metil-észter-O-metil-oximot 20 ml toluolban 3,6 g (9 mmol) Lawesson-reagenssel elegyítünk. A reakcióelegyet 24 óra hosszat forraljuk visszacsépegő hűtő alatt, majd bepároljuk. A maradékot szilikagélen etil-acetát/hexán eleggyel kromatografáljuk. Így 2,8 g cím szerinti vegyületet kapunk fekete olajként.

Kitermelés: 54%.

Az ^1H -NMR-spektrum (CDCl_3) adatai: $\alpha = 2,25$ (s, 3H), 2,60 (s, 3H), 4,02 (s, 3H), 4,91 (s, 2H), 6,78–7,61 ppm (m, 8H).

Hasonló módon állíthatók elő megfelelően szubsztituált kiindulási anyagokból a következő táblázatokban felsorolt vegyületek:

1. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyekben X oximetilén-csoport, Y kénatom és Z oxigénatom

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm^{-1})
11	fenil	1663, 1598, 1587, 1496, 1242, 1221, 1026, 845, 756, 691
12	2-fluor-fenil	
13	3-fluor-fenil	
14	4-fluor-fenil	
15	2-klór-fenil	58–60 °C
16	3-klór-fenil	
17	4-klór-fenil	
18	2-bróm-fenil	
19	3-bróm-fenil	
20	4-bróm-fenil	

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm^{-1})
21	2-jód-fenil	
22	3-jód-fenil	
23	4-jód-fenil	
24	2-tolil	1662, 1494, 1462, 1240, 1190, 1122, 1051, 1025, 845, 753 (cm^{-1})
28	2,3-difluor-fenil	
29	2,4-difluor-fenil	
30	2,3-diklór-fenil	
31	2,4-diklór-fenil	
32	2,5-diklór-fenil	
33	2,6-diklór-fenil	
34	3,4-diklór-fenil	
35	3,5-diklór-fenil	
36	2,4-dibrom-fenil	
37	2,5-dibrom-fenil	
38	2,6-dibrom-fenil	
39	2,4-dijód-fenil	
40	3-fluor-2-klór-fenil	
41	4-fluor-2-klór-fenil	
42	5-fluor-2-klór-fenil	
43	6-fluor-2-klór-fenil	
44	3-bróm-2-klór-fenil	
45	4-bróm-2-klór-fenil	
46	5-bróm-2-klór-fenil	
47	6-bróm-2-klór-fenil	
48	2-bróm-3-klór-fenil	
49	2-bróm-4-klór-fenil	
50	2-bróm-3-fluor-fenil	
51	2-bróm-4-fluor-fenil	
52	2-bróm-5-fluor-fenil	
53	2-bróm-6-fluor-fenil	
54	2-fluor-3-klór-fenil	
55	2-fluor-4-klór-fenil	
56	2-fluor-5-klór-fenil	
57	4-fluor-3-klór-fenil	
58	5-fluor-3-klór-fenil	
59	4-bróm-3-klór-fenil	
60	5-bróm-3-klór-fenil	
61	3-fluor-4-klór-fenil	
62	4-bróm-3-fluor-fenil	
63	3-bróm-4-klór-fenil	
64	3-bróm-4-fluor-fenil	
65	2,4,6-trifluor-fenil	
66	2,3,4-triklór-fenil	

Szám	R	Olvaspontos (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
67	2,3,5-triklór-fenil	
68	2,3,6-triklór-fenil	
69	2,4,5-triklór-fenil	
70	2,4,6-triklór-fenil	
71	3,4,5-triklór-fenil	
72	2,4,6-tribróm-fenil	
73	4-bróm-2,6-diklór-fenil	
74	2,3,4,6-tetraklór-fenil	
75	2,3,5,6-tetraklór-fenil	
76	pentafluor-fenil	
77	pentaklór-fenil	
78	pentabróm-fenil	
79	o-tolil	
80	m-tolil	
81	p-tolil	
82	2-etil-fenil	
83	3-etil-fenil	
84	4-etil-fenil	
85	2-propil-fenil	
86	3-propil-fenil	
87	4-propil-fenil	
88	2-izopropil-fenil	
89	3-izopropil-fenil	
90	4-izopropil-fenil	
91	2-szek-butil-fenil	
92	3-szek-butil-fenil	
93	4-szek-butil-fenil	
94	2-terc-butil-fenil	
95	3-terc-butil-fenil	
96	4-terc-butil-fenil	
97	2,3-dimetil-fenil	
98	2,4-dimetil-fenil	
99	2,5-dimetil-fenil	
100	2,6-dimetil-fenil	
101	3,4-dimetil-fenil	
102	3,5-dimetil-fenil	
103	2,3,4-trimetil-fenil	
104	2,3,5-trimetil-fenil	
105	2,3,6-trimetil-fenil	
106	2,4,5-trimetil-fenil	
107	2,4,6-trimetil-fenil	
108	3,4,5-trimetil-fenil	
109	2,3,4,6-tetrametil-fenil	
110	2,3,5,6-tetrametil-fenil	

Szám	R	Olvaspontos (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
111	pentametil-fenil	
112	2,4-dietyl-fenil	
113	2,6-dietyl-fenil	
114	3,5-dietyl-fenil	
115	2,4,6-trietyl-fenil	
116	2,4-diizopropil-fenil	
117	2,6-diizopropil-fenil	
118	3,5-diizopropil-fenil	
119	2,4,6-triizopropil-fenil	
120	2,3-di(terc-butil)-fenil	
121	2,4-di(terc-butil)-fenil	
122	2,5-di(terc-butil)-fenil	
123	2,6-di(terc-butil)-fenil	
124	3,5-di(terc-butil)-fenil	
125	2,4,6-di(terc-butil)-fenil	
126	2-terc-butil-4-metil-fenil	
127	2-terc-butil-5-metil-fenil	
128	2,6-di(terc-butil)-4-metil-fenil	
129	4-terc-butil-2-metil-fenil	
130	6-terc-butil-2-metil-fenil	
131	4-izopropil-2-metil-fenil	
132	5-izopropil-2-metil-fenil	
133	4-izopropil-3-metil-fenil	
134	2-izopropil-5-metil-fenil	

2. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyekben X tiometilén-csoport, Y kénatom és Z oxigénatom

Szám	R	Olvaspontos (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
11	fenil	
12	2-fluor-fenil	
13	3-fluor-fenil	
14	4-fluor-fenil	
15	2-klór-fenil	1661, 1451, 1443, 1139, 1115, 1043, 1035, 1024, 846, 749
16	3-klór-fenil	
17	4-klór-fenil	
18	2-bróm-fenil	
19	3-bróm-fenil	
20	4-bróm-fenil	
21	2-jód-fenil	
22	3-jód-fenil	
23	4-jód-fenil	

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
27	2,3-difluor-fenil	
28	2,4-difluor-fenil	
29	2,3-diklór-fenil	
30	2,4-diklór-fenil	
31	2,5-diklór-fenil	
32	2,6-diklór-fenil	
33	3,4-diklór-fenil	
34	3,5-diklór-fenil	
35	2,4-dibrom-fenil	
36	2,5-dibrom-fenil	
37	2,6-dibrom-fenil	
38	2,4-dijód-fenil	
39	3-fluor-2-klór-fenil	
40	4-fluor-2-klór-fenil	
41	5-fluor-2-klór-fenil	
42	6-fluor-2-klór-fenil	
43	3-brom-2-klór-fenil	
44	4-brom-2-klór-fenil	
45	5-brom-2-klór-fenil	
46	6-brom-2-klór-fenil	
47	2-brom-3-klór-fenil	
48	2-brom-4-klór-fenil	
49	2-brom-3-fluor-fenil	
50	2-brom-4-fluor-fenil	
51	2-brom-5-fluor-fenil	
52	2-brom-6-fluor-fenil	
53	2-fluor-3-klór-fenil	
54	2-fluor-4-klór-fenil	
55	2-fluor-5-klór-fenil	
56	4-fluor-3-klór-fenil	
57	5-fluor-3-klór-fenil	
58	4-brom-3-klór-fenil	
59	5-brom-3-klór-fenil	
60	3-fluor-4-klór-fenil	
61	4-brom-3-fluor-fenil	
62	3-brom-4-klór-fenil	
63	3-brom-4-fluor-fenil	
64	2,4,6-trifluor-fenil	
65	2,3,4-triklór-fenil	
66	2,3,5-triklór-fenil	
67	2,3,6-triklór-fenil	
68	2,4,5-triklór-fenil	
69	2,4,6-triklór-fenil	
70	3,4,5-triklór-fenil	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
71	2,4,6-tribrom-fenil	
72	4-brom-2,6-diklór-fenil	
73	2,3,4,6-tetraklór-fenil	
74	2,3,5,6-tetraklór-fenil	
75	pentafluor-fenil	
76	pentaklór-fenil	
77	pentabrom-fenil	
78	o-tolil	
79	m-tolil	
80	p-tolil	
81	2-etil-fenil	
82	3-etil-fenil	
83	4-etil-fenil	
84	2-propil-fenil	
85	3-propil-fenil	
86	4-propil-fenil	
87	2-izopropil-fenil	
88	3-izopropil-fenil	
89	4-izopropil-fenil	
90	2-szek-butil-fenil	
91	3-szek-butil-fenil	
92	4-szek-butil-fenil	
93	2-terc-butil-fenil	
94	3-terc-butil-fenil	
95	4-terc-butil-fenil	
96	2,3-dimetil-fenil	
97	2,4-dimetil-fenil	
98	2,5-dimetil-fenil	
99	2,6-dimetil-fenil	
100	3,4-dimetil-fenil	
101	3,5-dimetil-fenil	
102	2,3,4-trimetil-fenil	
103	2,3,5-trimetil-fenil	
104	2,3,6-trimetil-fenil	
105	2,4,5-trimetil-fenil	
106	2,4,6-trimetil-fenil	
107	3,4,5-trimetil-fenil	
108	2,3,4,6-tetrametil-fenil	
109	2,3,5,6-tetrametil-fenil	
110	pentametil-fenil	
111	2,4-dietil-fenil	
112	2,6-dietil-fenil	
113	3,5-dietil-fenil	
114	2,4,6-trietil-fenil	

Szám	R	Olvasáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
115	2,4-diizopropil-fenil	
116	2,6-diizopropil-fenil	
117	3,5-diizopropil-fenil	
118	2,4,6-triizopropil-fenil	
119	2,3-di(terc-butil)-fenil	
120	2,4-di(terc-butil)-fenil	
121	2,5-di(terc-butil)-fenil	
122	2,6-di(terc-butil)-fenil	
123	3,5-di(terc-butil)-fenil	
124	2,4,6-di(terc-butil)-fenil	
125	2-terc-butil-4-metil-fenil	
126	2-terc-butil-5-metil-fenil	
127	2,6-di(terc-butil)-4-me- til-fenil	
128	4-terc-butil-2-metil-fenil	
129	6-terc-butil-2-metil-fenil	
130	4-izopropil-2-metil-fenil	
131	5-izopropil-2-metil-fenil	
132	4-izopropil-3-metil-fenil	
133	2-izopropil-5-metil-fenil	
134	2,4-di(terc-butil)-6-izo- propil-fenil	
243	6-metil-2-piridil	89–94 °C
244	6-propil-2-piridil	
245	6-propil-2-piridil	
246	6-izopropil-2-piridil	
247	6-butil-2-piridil	
248	6-terc-butil-2-piridil	

3. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyekben X metilén-oxi-csoport, Y kénatom és Z oxigénatom

Szám	R	Olvasáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
12	fenil	
16	2-fluor-fenil	
17	3-fluor-fenil	
18	4-fluor-fenil	
19	2-klór-fenil	
20	3-klór-fenil	
21	4-klór-fenil	
22	2-bróm-fenil	
23	3-bróm-fenil	
24	4-bróm-fenil	
25	2-jód-fenil	

Szám	R	Olvasáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
26	3-jód-fenil	
27	4-jód-fenil	
31	2-tolil	
32	3-tolil	
33	4-tolil	

4. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyekben X oximetilén-csoport és Y és Z kénatomok

Szám	R	Olvasáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
11	fenil	
12	2-fluor-fenil	
13	3-fluor-fenil	
14	4-fluor-fenil	
15	2-klór-fenil	58–60 °C
16	3-klór-fenil	
17	4-klór-fenil	
18	2-bróm-fenil	
19	3-bróm-fenil	
20	4-bróm-fenil	
21	2-jód-fenil	
22	3-jód-fenil	
23	4-jód-fenil	
24	o-tolil	1662, 1494, 1461, 1240, 1190, 1122, 1051, 1025, 845, 753 (cm ⁻¹)
28	2,3-difluor-fenil	
29	2,4-difluor-fenil	
30	2,3-diklór-fenil	
31	2,4-diklór-fenil	
32	2,5-diklór-fenil	
33	2,6-diklór-fenil	
34	3,4-diklór-fenil	
35	3,5-diklór-fenil	
36	2,4-dibróm-fenil	
37	2,5-dibróm-fenil	
38	2,6-dibróm-fenil	
39	2,4-dijód-fenil	
40	3-fluor-2-klór-fenil	
41	4-fluor-2-klór-fenil	
42	5-fluor-2-klór-fenil	
43	6-fluor-2-klór-fenil	
44	3-bróm-2-klór-fenil	
45	4-bróm-2-klór-fenil	

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
46	5-bróm-2-klór-fenil	
47	6-bróm-2-klór-fenil	
48	2-bróm-3-klór-fenil	
49	2-bróm-4-klór-fenil	
50	2-bróm-3-fluor-fenil	
51	2-bróm-4-fluor-fenil	
52	2-bróm-5-fluor-fenil	
53	2-bróm-6-fluor-fenil	
54	2-fluor-3-klór-fenil	
55	2-fluor-4-klór-fenil	
56	2-fluor-5-klór-fenil	
57	4-fluor-3-klór-fenil	
58	5-fluor-3-klór-fenil	
59	4-bróm-3-klór-fenil	
60	5-bróm-3-klór-fenil	
61	3-fluor-4-klór-fenil	
62	4-bróm-3-fluor-fenil	
63	3-bróm-4-klór-fenil	
64	3-bróm-4-fluor-fenil	
65	2,4,6-trifluor-fenil	
66	2,3,4-triklór-fenil	
67	2,3,5-triklór-fenil	
68	2,3,6-triklór-fenil	
69	2,4,5-triklór-fenil	
70	2,4,6-triklór-fenil	
71	3,4,5-triklór-fenil	
72	2,4,6-tribróm-fenil	
73	4-bróm-2,6-diklór-fenil	
74	2,3,4,6-tetraklór-fenil	
75	2,3,5,6-tetraklór-fenil	
76	pentafluor-fenil	
77	pentaklór-fenil	
78	pentabróm-fenil	
79	o-tolil	
80	m-tolil	
81	p-tolil	
82	2-etil-fenil	
83	3-etil-fenil	
84	4-etil-fenil	
85	2-propil-fenil	
86	3-propil-fenil	
87	4-propil-fenil	
88	2-izopropil-fenil	
89	3-izopropil-fenil	

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
90	4-izopropil-fenil	
91	2-szek-butyl-fenil	
92	3-szek-butyl-fenil	
93	4-szek-butyl-fenil	
94	2-terc-butyl-fenil	
95	3-terc-butyl-fenil	
96	4-terc-butyl-fenil	
97	2,3-dimetil-fenil	
98	2,4-dimetil-fenil	
99	2,5-dimetil-fenil	
100	2,6-dimetil-fenil	
101	3,4-dimetil-fenil	
102	3,5-dimetil-fenil	
103	2,3,4-trimetil-fenil	
104	2,3,5-trimetil-fenil	
105	2,3,6-trimetil-fenil	
106	2,4,5-trimetil-fenil	
107	2,4,6-trimetil-fenil	
108	3,4,5-trimetil-fenil	
109	2,3,4,6-tetrametil-fenil	
110	2,3,5,6-tetrametil-fenil	
111	pentametil-fenil	
112	2,4-dietil-fenil	
113	2,6-dietil-fenil	
114	3,5-dietil-fenil	
115	2,4,6-trietil-fenil	
116	2,4-diizopropil-fenil	
117	2,6-diizopropil-fenil	
118	3,5-diizopropil-fenil	
119	2,4,6-triizopropil-fenil	
120	2,3-di(terc-butyl)-fenil	
121	2,4-di(terc-butyl)-fenil	
122	2,5-di(terc-butyl)-fenil	
123	2,6-di(terc-butyl)-fenil	
124	3,5-di(terc-butyl)-fenil	
125	2,4,6-di(terc-butyl)-fenil	
126	2-terc-butyl-4-metil-fenil	
127	2-terc-butyl-5-metil-fenil	
128	2,6-di(terc-butyl)-4-metil-fenil	
129	4-terc-butyl-2-metil-fenil	
130	6-terc-butyl-2-metil-fenil	
131	4-izopropil-2-metil-fenil	
132	5-izopropil-2-metil-fenil	
133	4-izopropil-3-metil-fenil	

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
134	2-izopropil-5-metil-fenil	
135	2,4-di(terc-butil)-6-izo- propil-fenil	

5. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyekben X
tiometilén-csoport, Y és Z kénatomok

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
11	fenil	
12	2-fluor-fenil	
13	3-fluor-fenil	
14	4-fluor-fenil	
15	2-klór-fenil	1661, 1451, 1443, 1139, 1115, 1043, 1024, 846, 749
16	3-klór-fenil	
17	4-klór-fenil	
18	2-bróm-fenil	
19	3-bróm-fenil	
20	4-bróm-fenil	
21	2-jód-fenil	
22	3-jód-fenil	
23	4-jód-fenil	
27	2,3-difluor-fenil	
28	2,4-difluor-fenil	
29	2,3-diklór-fenil	
30	2,4-diklór-fenil	
31	2,5-diklór-fenil	
32	2,6-diklór-fenil	
33	3,4-diklór-fenil	
34	3,5-diklór-fenil	
35	2,4-dibróm-fenil	
36	2,5-dibróm-fenil	
37	2,6-dibróm-fenil	
38	2,4-dijód-fenil	
39	3-fluor-2-klór-fenil	
40	4-fluor-2-klór-fenil	
41	5-fluor-2-klór-fenil	
42	6-fluor-2-klór-fenil	
43	3-bróm-2-klór-fenil	
44	4-bróm-2-klór-fenil	
45	5-bróm-2-klór-fenil	
46	6-bróm-2-klór-fenil	
47	2-bróm-3-klór-fenil	
48	2-bróm-4-klór-fenil	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
49	2-bróm-3-fluor-fenil	
50	2-bróm-4-fluor-fenil	
51	2-bróm-5-fluor-fenil	
52	2-bróm-6-fluor-fenil	
53	2-fluor-3-klór-fenil	
54	2-fluor-4-klór-fenil	
55	2-fluor-5-klór-fenil	
56	4-fluor-3-klór-fenil	
57	5-fluor-3-klór-fenil	
58	4-bróm-3-klór-fenil	
59	5-bróm-3-klór-fenil	
60	3-fluor-4-klór-fenil	
61	4-bróm-3-fluor-fenil	
62	3-bróm-4-klór-fenil	
63	3-bróm-4-fluor-fenil	
64	2,4,6-trifluor-fenil	
65	2,3,4-triklór-fenil	
66	2,3,5-triklór-fenil	
67	2,3,6-triklór-fenil	
68	2,4,5-triklór-fenil	
69	2,4,6-triklór-fenil	
70	3,4,5-triklór-fenil	
71	2,4,6-tribróm-fenil	
72	4-bróm-2,6-diklór-fenil	
73	2,3,4,6-tetraklór-fenil	
74	2,3,5,6-tetraklór-fenil	
75	pentafluor-fenil	
76	pentaklór-fenil	
77	pentabróm-fenil	
78	o-tolil	
79	m-tolil	
80	p-tolil	
81	2-etil-fenil	
82	3-etil-fenil	
83	4-etil-fenil	
84	2-propil-fenil	
85	3-propil-fenil	
86	4-propil-fenil	
87	2-izopropil-fenil	
88	3-izopropil-fenil	
89	4-izopropil-fenil	
90	2-szek-butil-fenil	
91	3-szek-butil-fenil	
92	4-szek-butil-fenil	

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
93	2-terc-butil-fenil	
94	3-terc-butil-fenil	
95	4-terc-butil-fenil	
96	2,3-dimetil-fenil	
97	2,4-dimetil-fenil	
98	2,5-dimetil-fenil	
99	2,6-dimetil-fenil	
100	3,4-dimetil-fenil	
101	3,5-dimetil-fenil	
102	2,3,4-trimetil-fenil	
103	2,3,5-trimetil-fenil	
104	2,3,6-trimetil-fenil	
105	2,4,5-trimetil-fenil	
106	2,4,6-trimetil-fenil	
107	3,4,5-trimetil-fenil	
108	2,3,4,6-tetrametil-fenil	
109	2,3,5,6-tetrametil-fenil	
110	pentametil-fenil	
111	2,4-dietil-fenil	
112	2,6-dietil-fenil	
113	3,5-dietil-fenil	
114	2,4,6-trietil-fenil	
115	2,4-diizopropil-fenil	
116	2,6-diizopropil-fenil	
117	3,5-diizopropil-fenil	
118	2,4,6-triizopropil-fenil	
119	2,3-di(terc-butil)-fenil	
120	2,4-di(terc-butil)-fenil	
121	2,5-di(terc-butil)-fenil	
122	2,6-di(terc-butil)-fenil	
123	3,5-di(terc-butil)-fenil	
124	2,4,6-di(terc-butil)-fenil	
125	2-terc-butil-4-metil-fenil	
126	2-terc-butil-5-metil-fenil	
127	2,6-di(terc-butil)-4-metil-fenil	
128	4-terc-butil-2-metil-fenil	
129	6-terc-butil-2-metil-fenil	
130	4-izopropil-2-metil-fenil	
131	5-izopropil-2-metil-fenil	
132	4-izopropil-3-metil-fenil	
133	2-izopropil-5-metil-fenil	
134	2,4-di(terc-butil)-6-izopropil-fenil	
243	6-metil-2-piridil	89–94 °C

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
244	6-propil-2-piridil	
245	6-propil-2-piridil	
246	6-izopropil-2-piridil	
247	6-butil-2-piridil	
248	6-terc-butil-2-piridil	

6. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyekben X metilén-oxi-csoport, Y és Z kénatomok

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
12	fenil	
16	2-fluor-fenil	
17	3-fluor-fenil	
18	4-fluor-fenil	
19	2-klór-fenil	
20	3-klór-fenil	
21	4-klór-fenil	
22	2-bróm-fenil	
23	3-bróm-fenil	
24	4-bróm-fenil	
25	2-jód-fenil	
26	3-jód-fenil	
27	4-jód-fenil	
31	2-tolil	
32	3-tolil	
33	4-tolil	

7. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyekben X oximetilén-csoport, Y oxigénatom és Z kénatom

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
11	fenil	
12	2-fluor-fenil	
13	3-fluor-fenil	
14	4-fluor-fenil	
15	2-klór-fenil	58–60 °C
16	3-klór-fenil	
17	4-klór-fenil	
18	2-bróm-fenil	
19	3-bróm-fenil	
20	4-bróm-fenil	
21	2-jód-fenil	
22	3-jód-fenil	

Szám	R	Olvasáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
23	4-jód-fenil	
24	o-tolil	1662, 1494, 1461, 1240, 1190, 1122, 1051, 1025, 845, 753 (cm ⁻¹)
28	2,3-difluor-fenil	
29	2,4-difluor-fenil	
30	2,3-diklór-fenil	
31	2,4-diklór-fenil	
32	2,5-diklór-fenil	
33	2,6-diklór-fenil	
34	3,4-diklór-fenil	
35	3,5-diklór-fenil	
36	2,4-dibrom-fenil	
37	2,5-dibrom-fenil	
38	2,6-dibrom-fenil	
39	2,4-dijód-fenil	
40	3-fluor-2-klór-fenil	
41	4-fluor-2-klór-fenil	
42	5-fluor-2-klór-fenil	
43	6-fluor-2-klór-fenil	
44	3-brom-2-klór-fenil	
45	4-brom-2-klór-fenil	
46	5-brom-2-klór-fenil	
47	6-brom-2-klór-fenil	
48	2-brom-3-klór-fenil	
49	2-brom-4-klór-fenil	
50	2-brom-3-fluor-fenil	
51	2-brom-4-fluor-fenil	
52	2-brom-5-fluor-fenil	
53	2-brom-6-fluor-fenil	
54	2-fluor-3-klór-fenil	
55	2-fluor-4-klór-fenil	
56	2-fluor-5-klór-fenil	
57	4-fluor-3-klór-fenil	
58	5-fluor-3-klór-fenil	
59	4-brom-3-klór-fenil	
60	5-brom-3-klór-fenil	
61	3-fluor-4-klór-fenil	
62	4-brom-3-fluor-fenil	
63	3-brom-4-klór-fenil	
64	3-brom-4-fluor-fenil	
65	2,4,6-trifluor-fenil	
66	2,3,4-triklór-fenil	
67	2,3,5-triklór-fenil	
68	2,3,6-triklór-fenil	

Szám	R	Olvasáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
69	2,4,5-triklór-fenil	
70	2,4,6-triklór-fenil	
71	3,4,5-triklór-fenil	
72	2,4,6-tribrom-fenil	
73	4-brom-2,6-diklór-fenil	
74	2,3,4,6-tetraklór-fenil	
75	2,3,5,6-tetraklór-fenil	
76	pentafluor-fenil	
77	pentaklór-fenil	
78	pentabrom-fenil	
79	o-tolil	
80	m-tolil	
81	p-tolil	
82	2-etil-fenil	
83	3-etil-fenil	
84	4-etil-fenil	
85	2-propil-fenil	
86	3-propil-fenil	
87	4-propil-fenil	
88	2-izopropil-fenil	
89	3-izopropil-fenil	
90	4-izopropil-fenil	
91	2-szek-butil-fenil	
92	3-szek-butil-fenil	
93	4-szek-butil-fenil	
94	2-terc-butil-fenil	
95	3-terc-butil-fenil	
96	4-terc-butil-fenil	
97	2,3-dimetil-fenil	
98	2,4-dimetil-fenil	
99	2,5-dimetil-fenil	
100	2,6-dimetil-fenil	
101	3,4-dimetil-fenil	
102	3,5-dimetil-fenil	
103	2,3,4-trimetil-fenil	
104	2,3,5-trimetil-fenil	
105	2,3,6-trimetil-fenil	
106	2,4,5-trimetil-fenil	
107	2,4,6-trimetil-fenil	
108	3,4,5-trimetil-fenil	
109	2,3,4,6-tetrametil-fenil	
110	2,3,5,6-tetrametil-fenil	
111	pentametil-fenil	
112	2,4-dietil-fenil	

Szám	R	Olvasáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
113	2,6-dietyl-fenil	
114	3,5-dietyl-fenil	
115	2,4,6-trietyl-fenil	
116	2,4-diizopropil-fenil	
117	2,6-diizopropil-fenil	
118	3,5-diizopropil-fenil	
119	2,4,6-triizopropil-fenil	
120	2,3-di(terc-butyl)-fenil	
121	2,4-di(terc-butyl)-fenil	
122	2,5-di(terc-butyl)-fenil	
123	2,6-di(terc-butyl)-fenil	
124	3,5-di(terc-butyl)-fenil	
125	2,4,6-di(terc-butyl)-fenil	
126	2-terc-butyl-4-metil-fenil	
127	2-terc-butyl-5-metil-fenil	
128	2,6-di(terc-butyl)-4-me- til-fenil	
129	4-terc-butyl-2-metil-fenil	
130	6-terc-butyl-2-metil-fenil	
131	4-izopropil-2-metil-fenil	
132	5-izopropil-2-metil-fenil	
133	4-izopropil-3-metil-fenil	
134	2-izopropil-5-metil-fenil	
135	2,4-di(terc-butyl)-6-izo- propil-fenil	

8. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyekben X
tio-metilén-csoport, Y oxigénatom és Z kénatom

Szám	R	Olvasáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
11	fenil	
12	2-fluor-fenil	
13	3-fluor-fenil	
14	4-fluor-fenil	
15	2-klór-fenil	1661, 1451, 1443, 1139, 1115, 1043, 1024, 846, 749
16	3-klór-fenil	
17	4-klór-fenil	
18	2-bróm-fenil	
19	3-bróm-fenil	
20	4-bróm-fenil	
21	2-jód-fenil	
22	3-jód-fenil	
23	4-jód-fenil	

Szám	R	Olvasáspont (°C)/IR-ada- tok (cm ⁻¹)
27	2,3-difluor-fenil	
28	2,4-difluor-fenil	
29	2,3-diklór-fenil	
30	2,4-diklór-fenil	
31	2,5-diklór-fenil	
32	2,6-diklór-fenil	
33	3,4-diklór-fenil	
34	3,5-diklór-fenil	
35	2,4-dibrom-fenil	
36	2,5-dibrom-fenil	
37	2,6-dibrom-fenil	
38	2,4-dijód-fenil	
39	3-fluor-2-klór-fenil	
40	4-fluor-2-klór-fenil	
41	5-fluor-2-klór-fenil	
42	6-fluor-2-klór-fenil	
43	3-bróm-2-klór-fenil	
44	4-bróm-2-klór-fenil	
45	5-bróm-2-klór-fenil	
46	6-bróm-2-klór-fenil	
47	2-bróm-3-klór-fenil	
48	2-bróm-4-klór-fenil	
49	2-bróm-3-fluor-fenil	
50	2-bróm-4-fluor-fenil	
51	2-bróm-5-fluor-fenil	
52	2-bróm-6-fluor-fenil	
53	2-fluor-3-klór-fenil	
54	2-fluor-4-klór-fenil	
55	2-fluor-5-klór-fenil	
56	4-fluor-3-klór-fenil	
57	5-fluor-3-klór-fenil	
58	4-bróm-3-klór-fenil	
59	5-bróm-3-klór-fenil	
60	3-fluor-4-klór-fenil	
61	4-bróm-3-fluor-fenil	
62	3-bróm-4-klór-fenil	
63	3-bróm-4-fluor-fenil	
64	2,4,6-trifluor-fenil	
65	2,3,4-triklór-fenil	
66	2,3,5-triklór-fenil	
67	2,3,6-triklór-fenil	
68	2,4,5-triklór-fenil	
69	2,4,6-triklór-fenil	
70	3,4,5-triklór-fenil	

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
71	2,4,6-tribróm-fenil	
72	4-bróm-2,6-diklór-fenil	
73	2,3,4,6-tetraklór-fenil	
74	2,3,5,6-tetraklór-fenil	
75	pentafluor-fenil	
76	pentaklór-fenil	
77	pentabrom-fenil	
78	o-tolil	
79	m-tolil	
80	p-tolil	
81	2-etil-fenil	
82	3-etil-fenil	
83	4-etil-fenil	
84	2-propil-fenil	
85	3-propil-fenil	
86	4-propil-fenil	
87	2-izopropil-fenil	
88	3-izopropil-fenil	
89	4-izopropil-fenil	
90	2-szek-butil-fenil	
91	3-szek-butil-fenil	
92	4-szek-butil-fenil	
93	2-terc-butil-fenil	
94	3-terc-butil-fenil	
95	4-terc-butil-fenil	
96	2,3-dimetil-fenil	
97	2,4-dimetil-fenil	
98	2,5-dimetil-fenil	
99	2,6-dimetil-fenil	
100	3,4-dimetil-fenil	
101	3,5-dimetil-fenil	
102	2,3,4-trimetil-fenil	
103	2,3,5-trimetil-fenil	
104	2,3,6-trimetil-fenil	
105	2,4,5-trimetil-fenil	
106	2,4,6-trimetil-fenil	
107	3,4,5-trimetil-fenil	
108	2,3,4,6-tetrametil-fenil	
109	2,3,5,6-tetrametil-fenil	
110	pentametil-fenil	
111	2,4-dietil-fenil	
112	2,6-dietil-fenil	
113	3,5-dietil-fenil	
114	2,4,6-trietil-fenil	

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
115	2,4-diizopropil-fenil	
116	2,6-diizopropil-fenil	
117	3,5-diizopropil-fenil	
118	2,4,6-triizopropil-fenil	
119	2,3-di(terc-butil)-fenil	
120	2,4-di(terc-butil)-fenil	
121	2,5-di(terc-butil)-fenil	
122	2,6-di(terc-butil)-fenil	
123	3,5-di(terc-butil)-fenil	
124	2,4,6-di(terc-butil)-fenil	
125	2-terc-butil-4-metil-fenil	
126	2-terc-butil-5-metil-fenil	
127	2,6-di (terc-butil)-4-metil-fenil	
128	4-terc-butil-2-metil-fenil	
129	6-terc-butil-2-metil-fenil	
130	4-izopropil-2-metil-fenil	
131	5-izopropil-2-metil-fenil	
132	4-izopropil-3-metil-fenil	
133	2-izopropil-5-metil-fenil	
134	2,4-di(terc-butil)-6-izopropil-fenil	
243	6-metil-2-piridil	89–94°C
244	6-propil-2-piridil	
245	6-propil-2-piridil	
246	6-izopropil-2-piridil	
247	6-butyl-2-piridil	
248	6-terc-butyl-2-piridil	

40

9. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyekben X metilén-oxi-csoport, Y oxigénatom és Z kénatom

45

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
12	fenil	
16	2-fluor-fenil	
17	3-fluor-fenil	
18	4-fluor-fenil	
19	2-klór-fenil	
20	3-klór-fenil	
21	4-klór-fenil	
22	2-bróm-fenil	
23	3-bróm-fenil	
24	4-bróm-fenil	
25	2-jód-fenil	

60

Szám	R	Olvadáspont (°C)/IR-adatok (cm ⁻¹)
26	3-jód-fenil	
27	4-jód-fenil	
31	2-tolil	
32	3-tolil	
33	4-tolil	

Az (I) általános képletű új tiolkarbonsav-észterek igen hatásosak a növénykórokozó gombák széles köre, de különösen a tömlősgombák (Ascomycetes) és a bazidiumos gombák (Basidiomycetes) csoportja el-

Kórokozó	Megbetegedés	Gazdanövény
Erysiphe graminis	gabonalisztharmat	gabonafélék
Erysiphe cichoracearum	lisztharmat	kabakosok
Sphaerotheca fuliginea	lisztharmat	kabakosok
Podosphaera leucotrichia	lisztharmat	alma
Uncinula necator	lisztharmat	szőlő
Puccinia sp.	rozsdabetegségek	gabonafélék
Rhizoctonia sp.	gyökérpenész	gyapot, pázsitfűvek
Ustilago sp.	üszög	gabonafélék, kukorica, cukornád
Venturia inaequalis	varasodás	alma
Helminthosporium sp.	penészedés	gabonafélék, kukorica
Septoria nodorum	szártörés	búza
Botrytis cinerea	szürkepenész	szamóca, szőlő
Cercospora arachidicola	levélfoltosság	földimogyoró
Pseudocercospora herpotrichoides	levélfoltosság	búza, árpa
Pyricularia oryzae	levélfoltosság	rizs
Phytophthora infestans	burgonyavész	burgonya, paradicsom
Fusarium sp.	fehérpenész	különböző növények
Plasmospora viticola	peronoszpóra	szőlő
Alternaria sp.	levélfoltosság	gyümölcs- és zöldségfélék

A találmány szerinti új (I) általános képletű tiolkarbonsav-észterek használhatók úgy, hogy a kezelendő növényeket, anyagokat vagy felületeket bepermetezzük vagy beporozzuk a hatóanyagokkal, vagy a növények magjait kezeljük a hatóanyagokkal. A kezelés történhet a gombafertőzés bekövetkezése előtt (prevenatív kezelés) vagy a fertőzés után is (kuratív kezelés). A vegyületeket fungicidként hatásos mennyiségben alkalmazzuk.

A tiolkarbonsav-észterek a szokásos fungicid szerekkel (formázott készítményekké), például oldatokká, emulziókká, szuszpenziókká, porozószerrekké, porkészítményekké, pasztákká és granulátumokká alakíthatók. A készítmények felhasználási formáját mindig a felhasználás céljának megfelelően választjuk meg; minden esetben arra kell törekedni, hogy a hatóanyag finom és egyenletes eloszlását biztosítsuk. A készítményeket ismert módon és ismert segédanyagokkal készítjük el, például a hatóanyag oldószerrel és/vagy hordozóanyagokkal való összekeverésével, adott esetben emulgeálószerrel és diszpergálószerrel is használva. Mint segédanyagok lényegében a következők jönnek számításba: oldószerként aromás oldószer (például xilol), klórozott aromás oldószer (például klór-benzolok), paraffinok (például ásványolaj-frakci-

len. Miután a vegyületek egy részének szisztémikus hatása is van, mind levél- mind talajfungicidként alkalmazhatók. Különösen fontosak lehetnek a gazdaságilag jelentős különböző kultúrnövényeken, főleg 5 búzán, árpán, rizsen, zabon, rozson, kukoricán, pázsitfűveken, gyapoton, szóján, kávé, cukornádon, gyümölcsökön, kerti dísnövényeken, szőlőn, valamint zöldségnövényeken, például uborkán, babon, kabakosokon és azok magvain fellépő számos növénykórokozó gomba által okozott fertőzés leküzdésében.

A találmány szerinti (I) általános képletű új tiolkarbonsav-észterek különösen alkalmasak az alábbi növénykórokozó gombák elleni védekezésre:

40 ók), alkoholok (például metanol, butanol), ketonok (például ciklohexanon), aminok (például etanol-amin, dimetil-formamid), és víz (utóbbi adott esetben szerves oldószerekkel együtt); hordozóanyagokként természetes ásványőrlemények (például kaolin, agyagásványok, talkum, kréta) és szintetikus ásványi őrlemények (például finomdiszperz kovasavak, szilikátok); emulgeálószerrekként nemionos és anionos emulgeátorok (például polioxietilén-zsíralkohol-éterek, alkilszulfonátok és arilszulfonátok); diszpergálószerrekként pedig 45 ligninszulfonsavak, szulfitszenyílúg vagy metil-cellulóz.

A találmány szerinti készítmények faanyag-védelemre is használhatók.

50 A fungicid készítmények általában 0,1 és 95 tömeg%, előnyösen 0,5 és 90 tömeg% közötti mennyiségű hatóanyagot tartalmaznak. Az alkalmazott mennyiségek az elérni kívánt hatástól függően 0,02 és 3 kg hatóanyag/ha között vannak. Vetőmag kezelésénél 55 0,01–50 g, előnyösen 0,01–10 g hatóanyag/kg vetőmag a szükséges mennyiség.

A készítményeket – adott esetben további hígítás után – ismert módon, például permetezéssel, ködképzéssel, porozással, kiszórással, csávázással vagy öntözéssel alkalmazzuk.

A készítményeket az alábbi példákon szemléltetjük:

4. példa

a) 90 tömegrész 1. táblázatban 15. számmal jelzett vegyületet 10 tömegrész N-metil- α -pirrolidonnal keverünk össze. A kapott oldat igen kis cseppekben való kijuttatásra alkalmas alkalmazási forma.

b) 20 tömegrész 2. táblázatban 14. számmal jelzett vegyületet 80 tömegrésznyi olyan elegyben oldunk, amely 80 tömegrész xilolt, 10 tömegrész (A) emulgeátort [amely 8–10 mól etilén-oxid és 1 mól olajsav-N-monoetanol-amid addíciós terméke], 5 tömegrész dodecil-benzolszulfonsav-kalciumsót és 5 tömegrész (B) emulgeátort [amely 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj addíciós terméke] tartalmaz. Az oldat vízbe öntésével és finom eloszlásával vizes diszperziót kapunk.

c) 20 tömegrész 2. táblázatban 243. számmal jelzett vegyületet 80 tömegrésznyi olyan elegyben oldunk, amely 40 tömegrész ciklohexanont, 30 tömegrész izobutanolt és 20 tömegrész (B) emulgeátort [40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj addíciós terméke] tartalmaz. Az oldat vízbe öntésével és finom eloszlásával vizes diszperziót kapunk.

d) 20 tömegrész 1. táblázatban 15. számmal jelzett vegyületet 80 tömegrésznyi olyan elegyben oldunk, amely 25 tömegrész ciklohexanolt, 65 tömegrész 210–280 °C forráspontú ásványolaj-frakciót és 10 tömegrész (B) emulgeátort [amely 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj addíciós terméke] tartalmaz. Az oldat vízbe öntésével és finom eloszlásával vizes diszperziót kapunk.

e) 80 tömegrész 2. táblázatban 14. számmal jelzett vegyületet 3 tömegrész diizobutil-naftalin- α -szulfonsav-nátriumsóval, 10 tömegrész szulfitszennylúgból származó ligninszulfonsav-nátriumsóval és 7 tömegrész elporított szilikagéllel jól összekeverünk, és kalapácsolomban megőrölünk. A keverék vízben való finom eloszlásával permetlevet kapunk.

f) 3 tömegrész 2. táblázatban 243. számmal jelzett vegyületet 97 tömegrész finomszemcsés kaolinnal bensejeseen összekeverünk. Ily módon olyan porozószer kapunk, amely 3 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

g) 30 tömegrész 1. táblázatban 15. számmal jelzett vegyületet bensejeseen összekeverünk 70 tömegrésznyi olyan keverékkel, amely 92 tömegrésznyi elporított szilikagélből és 8 tömegrész paraffinolajból készült a paraffinolajnak a szilikagélre való rápermetezésével. Ilyen módon a hatóanyag jó tapadóképeségű készítményét kapjuk.

h) 40 tömegrész 2. táblázatban 14. számmal jelzett vegyületet bensejeseen összekeverünk 10 tömegrész fenolszulfonsav-karbamid-formaldehid-kondenzátum nátriumsójával, 2 tömegrész szilikagéllel és 48 tömegrész vízzel. Így stabil vizes diszperziót kapunk, amely vízzel tovább hígítva vizes diszperzióként permetezhető ki.

i) 20 tömegrész 2. táblázatban 243. számmal jelzett vegyületet 2 tömegrész dodecil-benzolszulfonsav-kalciumsóval, 8 tömegrész zsíralkohol-poliglikol-éterrel,

2 tömegrész fenolszulfonsav-karbamid-formaldehid kondenzátum nátriumsójával és 68 tömegrész paraffinos ásványolajjal bensejeseen összekeverünk. Így stabil olajos diszperziót kapunk.

5 A találmány szerinti készítmények ezekben az alkalmazási formákban további növényvédőszer-hatóanyagokat, például gyomirtószereket, rovarölőszereket, növekedésszabályozókat és más gombaölőszereket, valamint növényi tápanyagokat is tartalmazhatnak. 10 Gombaölőszerekkel történő kombinálás esetén sok esetben a készítmények gombaölő hatásspektrumának jelentős kiszélesedése is számolhatunk.

Alkalmazási példák:

15 Az (I) általános képletű tiolkarbonsav-észterek gombaölő hatását növényházi kísérletekben az EP 253 213 számú európai szabadalmi leírásban ismert 2-(fenoxi-metil)-fenilgloxilsav-metil-észter-O-metil-oxim (A) gombaölő hatásával hasonlítjuk össze.

5. példa

Botrytis cinerea elleni hatás vizsgálata paprikán

„Neusiedler Ideal Elite” fajtájú paprikapalántákat, miután 4-5 jól fejlett levelet növesztettek, a szárazanyagban 80 t% hatóanyagot és 20 t% emulgeálószer tartalmazó vizes szuszpenzióval csepegésig permetezzük. A kezelt növényeket 24 óra elteltével Botrytis cinerea spóraszuszpenzióval permetezzük be. A kezelt növények növényházban való 8 napos nevelése után a növényeket Botrytis cinerea olyan spóraszuszpenziójával oltjuk be, amely 2 tömeg%-os malátaoldatban 1,7 $\times$ 10⁶ spórát tartalmaz milliméterenként. Ezután a növényeket 22–24 °C-os és magas légnedvesség-tartalmú klímakamrába helyezzük. A gombafertőzöttség kiterjedését 5 nap múlva értékeljük ki.

35 Kiértékelési alap: a levélfelület %-os károsodása.

Hatóanyag száma	Levélkárosodás 0,05% hatóanyag-tartalmú vizes készítménnyel végzett kezelés után	
	osztályzat	%-os károsodás
1. tábl. 24. sz.	1	5
2. tábl. 14. sz.	2	15
2. tábl. 243. sz.	2	15
(A) összehasonlító vegyület	4-5	50
Kezeletlen	5	65

6. példa

Búza barnarozsdásodása elleni hatásosság

Cserepekben nevelt „Kanzler” fajtájú búzanövények leveleit a barnarozsda (Puccinia recondita) spóráival porozzuk be. Utána a cserepeket 24 órára 20–22 °C-os hőmérsékletű nagy (90–95%-os) légnedvességtartalmú kamrába helyezzük. Ez alatt az idő alatt kikelnek a spórák, és a spóratömlők behatolnak a levélszövetbe. A fertőzött növényeket ezután a szárazanyagban 80 t% hatóanyagot és 20 t% emulgeálószer tartalmazó vizes permetlével csepegésig perme-

tezzük. A permetlé rászáradása után a vizsgált növényeket növényházban 20 és 22 °C közötti hőmérsékleten és 65–70% relatív légnedvességnél tartjuk. A leveleken a rozsdagomba kifejlődésének mértékét 8 nap múlva értékeljük ki.

Kiértékelési alap:

0 = nincs gombakárosodás, a skála fokozatosan nő

5 = teljes gombakárosodásig.

Hatóanyag száma	Levélkárosodás 0,025% hatóanyag-tartalmú vizes készítménnyel végzett kezelés után	
	osztályzat	%-os károsodás
2. tábl. 14. sz.	2	15
(A) összehasonlító vegyület	4-5	50
Kezeletlen	5	70

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként legfeljebb 95 tömeg% (I) általános képletű tiolkarbonsav-észtert – a képletben

X jelentése oxi-metilén-, metilén-oxi- vagy tio-metilén-csoport,

Y és Z jelentése oxigén- vagy kénatom, *azzal a megkövetéssel*, hogy legalább egyikük oxigénatomtól eltérő jelentésű, és

R jelentése adott esetben halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport – tartalmaz a szokásos segédanyagokkal együtt. (Elsőbbsége: 1990. 11. 15.)

2. Eljárás az (I) általános képletű tiolkarbonsav-észterek – a képletben X, Y, Z és R az 1. igénypontban meghatározottak – előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

a) egy (II) általános képletű karbonsav-észtert – a képletben X és R a fenti jelentésű és T egy alkohol maradéka – hidrolizálunk, és a kapott (III) általános képletű karbonsavat – X és R a fenti jelentésű – metántiollal vagy alkálifém-metántiollal reagáltatjuk vagy

b) egy (IV) általános képletű karbonsav-észtert – a képletben Y oxigén- vagy kénatom és X és R a fenti jelentésű – tetrafoszfor-dekaszulfiddal (P_4S_{10}) vagy

2,4-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3-ditia-2,4-difoszfetán-2,4-diszulfid Lawesson-reagenssel reagáltatunk. (Elsőbbsége: 1990. 11. 15.)

3. Fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként legfeljebb 95 tömeg% (I) általános képletű tiolkarbonsav-észtert – a képletben

X jelentése oxi-metilén-, metilén-oxi- vagy tio-metilén-csoport,

Y jelentése kénatom,

10 Z jelentése oxigénatom és

R jelentése adott esetben halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport –

15 tartalmaz a szokásos segédanyagokkal együtt. (Elsőbbsége: 1989. 11. 16.)

4. Eljárás az (I) általános képletű tiolkarbonsav-észterek – a képletben X, Y, Z és R a 3. igénypontban meghatározottak – előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képletű karbonsav-észtert – a képletben X és R a fenti jelentésű és T egy alkohol maradéka – hidrolizálunk, és a kapott (III) általános képletű karbonsavat – X és R a fenti jelentésű – metántiollal vagy alkálifém-metántiollal reagáltatjuk. (Elsőbbsége: 1989. 11. 16.)

5. Fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként legfeljebb 95 tömeg% (I) általános képletű tiolkarbonsav-észtert – a képletben

X jelentése oxi-metilén-, metilén-oxi- vagy tio-metilén-csoport,

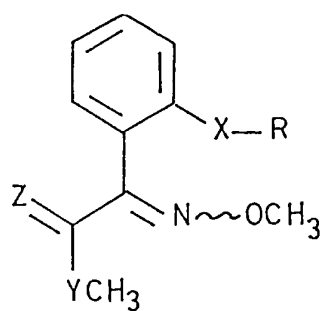
30 Y jelentése oxigén- vagy kénatom,

Z jelentése kénatom, és

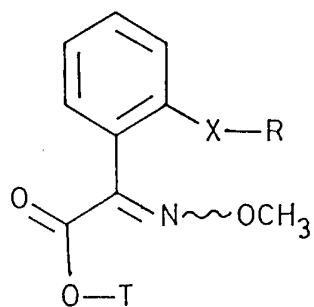
R jelentése adott esetben halogénatommal vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoport vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport –

35 tartalmaz a szokásos segédanyagokkal együtt. (Elsőbbsége: 1990. 09. 13.)

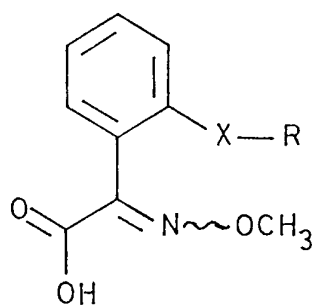
6. Eljárás az (I) általános képletű tiolkarbonsav-észterek – a képletben X, Y, Z és R az 5. igénypontban meghatározottak – előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (IV) általános képletű karbonsav-észtert a képletben Y oxigén- vagy kénatom és X és R a fenti jelentésű – tetrafoszfor-dekaszulfiddal (P_4S_{10}) vagy 2,4-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3-ditia-2,4-difoszfetán-2,4-diszulfid Lawesson-reagenssel reagáltatunk. (Elsőbbsége: 1990. 09. 13.)



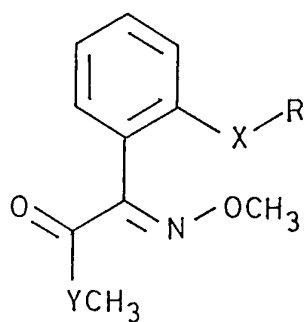
(I)



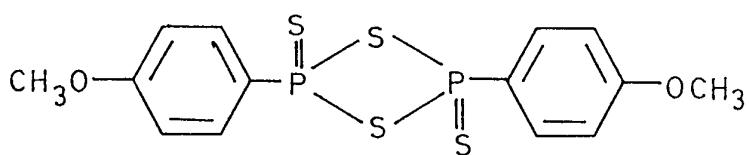
(II)



(III)



(IV)



(L)