

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

202 818 B

(21) A bejelentés száma: 3677/87
(22) A bejelentés napja: 1987. 08. 14.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 36 27 712.6 1986. 08. 15. DE

(51) Int. Cl⁵

C 07 C 67/08
C 07 C 69/618
C 07 C 69/635
C 07 C 69/612
C 07 C 69/708
A 01 N 37/10

(40) A közzététel napja: 1989. 04. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1991. 04. 28. SZKV 91/4

(72) Feltalálók:

dr. BÜHMANN Ulrich,
dr. JOPPIEN Hartmut,
dr. BAUMERT Dietrich, Berlin (DE)

(73) Szabadalmaz:

SCHERING AG., Berlin-Bergkamen (DE)

(54) **Hatóanyagként szubsztituált fenil-ecetsav-észter-származékokat
tartalmazó inszekticid és akaricid készítmény,
valamint eljárás a hatóanyagok előállítására**

(57) KIVONAT

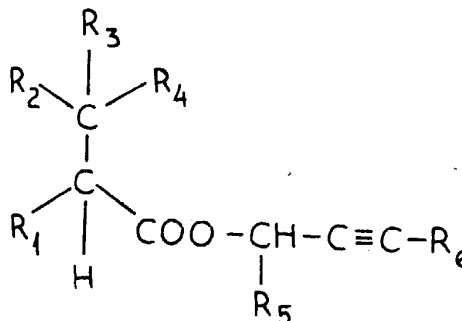
A találmány olyan inszekticid és akaricid hatású kártevőirtó készítményekre vonatkozik, melyek hatóanyagként legalább egyféle (I) általános képletű fenil-ecetsav-észter-származékot tartalmaznak. Az új (I) általános képletű vegyületek előállítási eljárása is a találmány tárgyát képezi.

Az (I) általános képletben

R₁ adott esetben pl. egy vagy több halogénatommal, hidroxilcsoporttal, adott esetben helyettesített 1-4 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített 3-6 szénatomos cikloalkilcsoporttal, adott esetben helyettesített 1-6 szénatomos alkokoxilcsoporttal helyettesített fenilcsoportot jelent;

R₂, R₃ és R₄ 1-4 szénatomos alkilcsoportot képvisel, míg

R₅ és R₆ pl. hidrogénatomot vagy 1-6 szénatomos alkilcsoportot jelent.



(I)

A leírás terjedelme: 8 oldal, 1 ábra

HU 202 818 B

A találmány új, helyettesített fenil-ecetsav-észterek ismert módszerekkel történő előállítására, valamint ezeket hatóanyagként tartalmazó, inszektív és akaricid hatású kártevőirtó készítményre vonatkozik.

A 2,161,163 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásból már ismertek bizonyos fenil-ecetsav-észterek, melyek inszekticid hatással rendelkeznek.

A jelen találmány célkitűzése az volt, hogy olyan fenil-ecetsav-észter-származékokat tegyen hozzáférhetővé, melyek hatása jobb és egyúttal szelektívebb az eddig ismertekhez képest.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű vegyületek hatásosság tekintetében felülmúlják az eddig ismert fenil-ecetsav-észtereket.

Az (I) általános képletben

R_1 fenilcsoportot jelent, amely adott esetben egy halogénatommal, hidroxilcsoporttal, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, adott esetben halogénatommal egy- egy- kétszeresen vagy háromszorosan helyettesített 1-6 szénatomos alkoxycsoporttal, 2-6 szénatomos alkinil-oxi-csoporttal, 2-6 szénatomos alkenil-oxi-csoporttal, halogénatommal kétszeresen helyettesített 3-6 szénatomos cikloalkil-metoxi-csoporttal, halogén-fenoxi-csoporttal, benzil-oxi-csoporttal, két halogénatommal, vagy egy halogénatommal és egy 1-6 szénatomos alkoxi-, hidroxil-, halo-(1-6 szénatomos)-alkoxi-, dihalo-(1-6 szénatomos)-alkoxi-, trihalo-(1-6 szénatomos alkoxi)- vagy trifluor-metil-szulfonil-oxi-csoporttal vagy -OX általános képletű csoporttal helyettesítve lehet, mimellett X egy R_7 CO- vagy egy R_8 SO₂- általános képletű csoportot képvisel, melyekben R_7 jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport és R_8 jelentése 1-4 szénatomos alkil- vagy -CF₃ csoport,

R_2 , R_3 és R_4 1-4 szénatomos alkilcsoportot képvisel;

R_5 jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkil- vagy 2-6 szénatomos alkinilcsoport és

R_6 hidrogénatomot, adott esetben egy halogénatommal helyettesített 1-6 szénatomos alkil-, -CF₃ csoportot vagy egy -OY általános képletű csoporttal helyettesített 1-6 szénatomos alkilcsoportot jelent és az utóbbiban

Y hidrogénatom, 1-4 szénatomos alkil- vagy R_9 CO- általános képletű csoport, amelyben R_9 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport.

A „halogénatom” szó az előbbieken a különböző csoportokkal kapcsolatban azt jelenti, hogy ezekben a csoportokban egy vagy több hidrogénatom helyén valamilyen halogénatom van.

Halogénatom alatt a fluor-, a klór-, a bróm- és a jódatomot kell érteni.

Az „(I) általános képletű vegyületek” meghatározás ezen vegyületek izomer alakjait és az izomerekből álló elegyeket is magába foglalja.

A találmány szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületeket önmagukban véve ismert módszerekkel állítjuk elő. Az egyik ilyen eljárásra jellemző, hogy valamely (II) általános képletű vegyületet, ahol R_1 , R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fentiekben megadott és Z egy halogénatomot képvisel, valamilyen (III) általános képletű alkohollal reagáltatunk, ahol R_5 és R_6 ugyan- csak a fentiekben megadott jelentésű.

Mivel a (II) általános képletű vegyületekben Z halogénatomot képvisel, úgy a fenti reakció nem más, mint

egy (III) általános képletű alkoholnak a megfelelő karbonsav-halogeniddel történő acilezése (lásd pl. „Reaktionen und Synthesen im organisch chemischen Praktikum”, L. F. Tietze – Th. Eicher, Thieme Verlag, Stuttgart, 1981, 115. oldal). Magát a reakciót célszerűen valamilyen savmegkötő szer jelenlétében folytatjuk le (lásd: „Houben – weyl, „Methoden der organischen Chemie” VIII. kötet, 541. oldalán és az ezt követő oldalakon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952.)

Savmegkötő szerként a szokásosan használatos bázisok alkalmasak, ilyenek például az alifás, az aromás és a heterociklusos aminok, mint pl. a trietil-amin, a dimetil-anilin, a piperidin és a piridin. A reakciót oldószer nélkül vagy valamilyen oldószerben is véghez lehet vinni. A savmegkötő szer mellett a reakcióhoz alkalmas oldószerként, illetve oldószerkegy-komponensként alkalmasak az adott esetben klórozott alifás és aromás szénhidrogének, mint pl. a petroléter, a benzol, a toluol, a xilol, a benzin, a diklór-metán, a kloroform, a tetra-klór-metán, az 1,2-diklór-etán és a klór-benzol; továbbá az éterek, mint pl. a dietil-éter, a di-n-butil-éter, a metil-terc-butil-éter, a tetrahydrofurán és a dioxán; még továbbá a ketonok, mint pl. az aceton, a metil-etil-eton és a metil-izopropil-eton; valamint a nitrilek, így az acetonitril és a propionitril.

A kiindulási vegyületeket rendszerint stöchiometrikus mennyiségben alkalmazzuk, de egyes esetekben előnyös lehet, ha az egyik kiindulási anyag feleslegben és a másikhoz képest.

A reakció 0 °C feletti hőmérsékleten általában megfelelő sebességgel megy végbe. Mivel a reakció többnyire hőfejlődéssel jár, előnyös lehet, ha valamilyen hűtési lehetőségről is gondoskodunk.

A találmány szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületek a fentiekben túlmenően gyakorlatilag még a szokásosan használt többi észterezési módszerekkel is előállíthatók. Így alkalmazni lehet a (II) általános képletű karbonsavakból (Z = -OH) származó karbonsavanhidrideket, vagy pedig ezen karbonsavak sóit a (IV) általános képletnek megfelelő és adott esetben helyettesített halogénidekkel is lehet reagáltatni. A (IV) általános képletben R_5 és R_6 jelentése a korábbiakban már megadott, míg Z' egy halogénatomot képvisel.

A fenil-ecetsav-halogenideket [(III) általános képlet, Z = halogénatom] a szabad savakból állítjuk elő a szakemberek előtt jól ismert, szokásos módszerek segítségével.

A találmány szerinti eljárásához szükséges (III) általános képletű alkoholok legnagyobb részét a kereskedelemben beszerezhető termékek, vagy azokat a szakemberek előtt ismert és szokásosan alkalmazott módszerekkel elő lehet állítani.

Maguk a találmány szerinti eljárással előállított vegyületek rendszerint színtelen és szagtalan olajos anyagok, amelyek gyakorlatilag minden szerves oldószerben jól oldódnak, ezzel szemben csak nehezen oldhatók vízben.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületeknek inszekticid és akaricid hatásuk van, ennél fogva számos rovar- és atkaféleség leküzdésére alkalmasak, az állatokon élősködő ektoparazitákat is beleértve. Ezek közül példának okáért az alábbiakat nevezzük meg: lepkék (Lepidoptera), mint pl. a Plutella xylostella, a Spodoptera littoralis, a Heliothis armigera és a Pieris brassica; kétszárnyúak (Diptera), mint pl. a Musca do-

2. példa

3,3-Dimetil-2-(4-metoxi-fenil)-vajsav-propargil-észter

5,56 g (0,025 mól) 3,3-dimetil-2-(4-metoxi-fenil)-vajsavat feloldunk 50 ml dimetil-formamidban. Az oldathoz 5,43 g (0,04 mól) vízmentes kálium-karbonátot és 1 g kálium-jodidot adunk, ezután az elegyet 50 °C-ra felmelegítjük és cseppenként 3,57 g (0,03 mól) 3-brom-propint adunk hozzá. A reakcióoldatot 2 órán át 50 °C hőmérsékleten keverjük, majd sok vízre öntjük és diklór-metánnal több ízben extraháljuk. A kivonatot vízzel alaposan mossuk és ezt követően a szerves fázist

magnézium-szulfát felett szárítjuk, szűrjük és vákuumban bepároljuk. Az olajos anyag formájában kapott maradékot szilikagélen kromatografáljuk.

Kitermelés: 4,62 g (az elméletinek 71%-a, szintelen olaj).

$$n_D^{20} = 1,5135$$

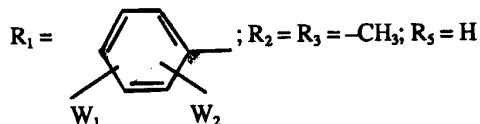
Elemi analízis:

Számított: 73,82% C, 7,74% H;

Talált: 74,30% C, 7,48% H.

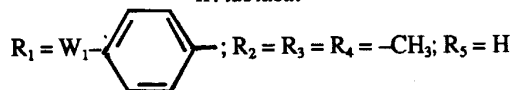
Analóg módon állítjuk elő az alábbiakban következő I., II. és III. táblázatban felsorolt vegyületeket:

I. táblázat



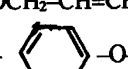
Példa sorsz.	W_1	W_2	R_4	R_6	n_D^{20} , ill. op.
1.	4-Cl	H	-CH ₃	-CH ₃	
2.	4-OCH ₃	H	-CH ₃	H	
3.	H	H	-CH ₃	H	1,5068
4.	4-CH ₃	H	-CH ₃	H	1,5070
5.	4-C(CH ₃) ₃	H	-CH ₃	H	1,5050
6.	4-F	H	-CH ₃	H	1,4948
7.	4-Br	H	-CH ₃	H	1,5328
8.	3-Cl	4-Cl	-CH ₃	H	1,5325
9.	4-Cl	H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	1,5234
10.	4-Cl	H	-C ₂ H ₅	H	1,5229
11.	4-Cl	H	-CH ₃	H	1,5182
12.	4-OCH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	1,5166
13.	4-OH	H	-CH ₃	H	op. = 92–93 °C
14.	4-OC ₂ H ₅	H	-CH ₃	H	1,5100
15.	4-OCH ₂ C≡CH	H	-CH ₃	H	1,5214

II. táblázat

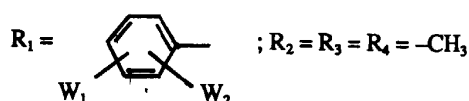


Példa	W_1	R_6	n_D^{20} , ill. op.
16.	-OH	-CH ₃	1,5259
17.	-OC ₂ H ₅	-CH ₃	1,5138
18.	-O-CH(CH ₃) ₂	H	1,5486
19.	-O-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	1,5854
20.	-OCH ₂ - 	H	1,4998
21.	-OCH ₂ CF ₃	H	1,4779
22.	-OCH ₂ CF ₃	-CH ₃	1,4776
23.	-OCH ₂ - 	-CH ₃	1,5084
24.	-OCH ₂ - 	-CH ₃	1,5294
25.	-OCH ₂ - 	H	1,5296

folytatás

Példa	W_1	R_6	n_D^{20} , ill. op.
26.	-OCH ₂ -CH=CH ₂	H	1,5149
27.	-OCH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₃	1,5179
28.	F-  -O-	H	1,5379
29.	F-  -O-	-CH ₃	1,5329
30.	-OCHF ₂	H	1,4877
31.	-OCHF ₂	-CH ₃	1,4878
32.	-OCH ₂ Ph	-CH ₃	op. = 85–88 °C
33.	CH ₃ COO-	H	1,5586
34.	CH ₃ COO-	-CH ₃	1,5087
35.	(CH ₃) ₃ CCOO-	H	1,4878
36.	(CH ₃) ₃ CCOO-	-CH ₃	op. = 59–62 °C
37.	PhCOO-	H	op. = 67–68 °C
38.	PhCOO-	-CH ₃	1,5432
39.	CH ₃ SO ₂ O-	H	op. = 95–98 °C
40.	CH ₃ SO ₂ O-	-CH ₃	1,5169
41.	CF ₃ SO ₂ O-	H	1,4687
42.	CF ₃ SO ₂ O-	-CH ₃	1,4737

III. táblázat



Példa sorsz.	W ₁	W ₂	R ₅	R ₆	n _D ²⁰ , ill. op.
43.	Cl	H	-CH ₃	-CH ₃	1,513
44.	Cl	H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	1,510
45.	Cl	H	-C ₂ H ₅	H	1,509
46.	Cl	H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	1,512
47.	Cl	H	n-C ₃ H ₇	H	1,504
48.	Cl	H	H	-C ₂ H ₅	1,516
49.	Cl	H	H	n-C ₃ H ₇	1,513
50.	-OCH ₂ CH ₂ Br	H	H	-CH ₃	1,503
51.	-O-n-C ₃ H ₇	H	H	-CH ₃	1,503
52.	-OCH ₃	3-F	H	H	1,505
53.	-OCH ₃	3-F	H	-CH ₃	1,508
54.	-OC ₂ H ₅	3-F	H	H	1,501
55.	-CH ₂ H ₅	3-F	H	-CH ₃	1,503
56.	-OCH ₂ CF ₃	3-F	H	H	1,468
57.	-OCH ₂ CF ₃	3-F	H	-CH ₃	1,475
58.	Cl	H	-CH ₃	H	1,510
59.	Cl	H	H	-C(CH ₃) ₃	1,505
60.	-CH ₂ H ₅	H	H	-C(CH ₃) ₃	1,497
61.	-OCH ₃	3-F	H	-C(CH ₃) ₃	1,495
62.	Cl	H	H	-C(CH ₃) ₂ OH	1,510
63.	-OC ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ Br	1,509
64.	-OC ₂ H ₅	H	-CH ₃	H	1,504
65.	-OCH ₃	3-F	-CH ₃	H	1,513
66.	-OCH ₃	3-F	H	-C ₂ H ₅	1,504
67.	-OH	3-Cl	H	H	1,509
68.	-OH	3-Cl	H	-CH ₃	1,510
69.	-OC ₂ H ₅	3-Cl	H	H	1,5215
70.	Cl	H	H	-CH ₂ Cl	1,5335
71.	-OC ₂ H ₅	H	H	-CF ₃	1,4730
72.	-OC ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ F	1,5085
73.	-CH ₃	H	H	-CF ₃	1,467
74.	-OCH ₂ CH ₂ F	H	H	-CH ₃	1,511
75.	-OC ₂ H ₅	H	-C≡CH	H	1,5105
76.	-OCH ₃	H	H	-CH ₂ Cl	1,5278
77.	-OC ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ Cl	1,5240
78.	-OCH ₃	3-Cl	H	H	op. = 73-74,5 °C
79.	-OCH ₃	3-Cl	H	-CH ₃	1,5290
80.	-CH ₂ H ₅	3-Cl	H	-CH ₃	1,5240
81.	-OCH ₃	3-Cl	H	-CH ₂ Cl	1,5380
82.	Cl	H	H	-CH ₂ F	1,516
83.	-CH ₃	H	H	-CH ₂ F	1,505
84.	-OC ₂ H ₅	3-F	H	-CF ₃	op. = 29 °C
85.	-OCH ₃	3-F	H	-CH ₂ Cl	1,5195
86.	-OC ₂ H ₅	3-F	H	-CH ₂ Cl	1,517
87.	-OC ₂ H ₅	3-F	-CH ₃	H	1,493
88.	-OC ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ OCH ₃	1,508
89.	-C ₂ H ₅	H	H	-CH ₃	1,508
90.	-C ₂ H ₅	H	H	H	1,505
91.	-C ₂ H ₅	H	-CH ₃	H	1,4982
92.	-OC ₂ H ₅	3-F	H	-CH ₂ OH	1,5121
93.	-OC ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ OH	1,524
94.	-OCH ₂ CH ₂ F	H	H	H	1,510
95.	Cl	H	-C≡CH	H	1,5225
96.	-OCH ₃	3-F	-C≡CH	H	1,512
97.	-OC ₂ H ₅	3-F	-C≡CH	H	1,50
98.	-C ₂ H ₅	H	-C≡CH	H	1,5115

III. táblázat folytatása

Példa sorsz.	W ₁	W ₂	R ₃	R ₆	n _D ²⁰ , ill. op.
99.	-C ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ OH	1,5186
100.	-C ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ F	1,519
101.	-OCHF ₂	3-Cl	H	-CH ₃	1,493
102.	-OCH ₂ CH ₂ F	3-Cl	H	H	1,516
103.	-SO ₂ CF ₃	3-Cl	H	H	1,5168
104.	-OCHF ₂	3-Cl	H	H	1,4961
105.	-OCH ₂ CH ₂ F	3-Cl	H	-CH ₃	viszkózus olaj
106.	-OCH ₂ CF ₃	3-Cl	H	H	viszkózus olaj
107.	-OCH ₂ CF ₃	3-Cl	H	-CH ₃	viszkózus olaj
108.	-OSO ₂ CF ₃	3-Cl	H	-CH ₃	viszkózus olaj
109.	n-C ₃ H ₇ -	H	H	H	viszkózus olaj
110.	n-C ₃ H ₇ -	H	H	-CH ₃	viszkózus olaj
111.	n-C ₃ H ₇ -	H	-CH ₃	H	viszkózus olaj
112.	-OCHF ₂	3-F	H	H	1,4760
113.	-OCHF ₂	3-F	H	-CH ₃	1,4828
114.	-OC ₂ H ₅	3-F	H	-CH ₂ F	1,4995
115.	-OCH ₂ CH ₂ F	3-F	H	H	1,4992
116.	-OCH ₂ CH ₂ F	3-F	H	-CH ₃	1,5003
117.	-OSO ₂ CF ₃	3-F	H	-CH ₃	1,4707
118.	-OSO ₂ CF ₃	3-F	H	H	1,4646
119.	-OC ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ OCCH ₃	1,6108
				 O	

Az alábbi példák a találmány szerinti vegyületek gyakorlati alkalmazását mutatják be és igazolják azok biológiai hatásosságát.

A. Alkalmazási példa

Káposztamoly (*Plutella xylostella*) fiatal lárváira kifej-
tett pusztító hatás

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületeket olyan vizes emulzió formájában alkalmazzuk, ami a hatóanyagot 0,016 t% koncentrációban tartalmazza. A különféle hatóanyagokat a fenti koncentrációban tartalmazó emulziókkal karfiolleveleket (*Brassica oleracea* var. botrytis) permetezzünk be úgy, hogy a 4 mg permet jusson minden egyes négyzetcentiméterre. A kísérletet polisztirolból készült Petri-csészékben végezzük. A permet rászáradása után minden egyes Petri-csészébe a káposztamoly (*Plutella xylostella*) fiatal hernyójából 10 egyedeket helyezünk el. Ezt követően a Petri-csészéket lefedjük és 2 napon át az így előkezelt táplálékkal együtt tartjuk a hernyókat. A hatás megítélésének kritériuma a hernyók elpusztulási aránya 2 nap elteltével, %-ban kifejezve.

Azt találtuk, hogy az 1., 2., 4., 5., 7., 8., 9., 11., 12., 14., 15., 31., 41., 42., 43., 45., 47., 48., 49., 52., 53., 54., 55., 56., 57., 58., 60., 64., 65., 66., 69., 70., 72., 74., 75., 78., 79. és 80. példa szerinti vegyületek valamennyien 100%-osan hatásosak.

B. Alkalmazási példa

Az egyiptomi gyapótféreg (*Spodoptera littoralis*) lár-
váira (L2) kifejett pusztító hatás

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületeket olyan vizes emulziók alakjában alkalmazzuk, melyekben a hatóanyag-koncentráció 0,04 t%. Az ilyen

készítményekkel a lóbab (*Vicia faba*) műanyagból készült Petri-csészékbe elhelyezett egy-egy sziklevelepárját, valamint 10 egyiptomi gyapótféreg (*Spodoptera littoralis*) lárvát (második lárvastádium) permetezzünk be oly módon, hogy a permetléből egy négyzetcentiméterre 4 mg jusson. Ezután a Petri-csészéket lefedjük és laboratóriumban ún. „hosszú nappali” körülmények között tartjuk 2 napon át. A hatás megítélésének kritériuma a lárvák mortalitása %-ban kifejezve, a 2 nap eltelte után.

Azt találtuk, hogy az 1., 2., 11., 12., 18., 19., 21., 22., 30., 31., 41., 42., 43., 45., 47., 48., 49., 51., 52–58., 64., 65., 69., 72., 75., 77., 78 és 80. példa szerinti vegyületek valamennyien 100%-os hatással rendelkeznek.

C. Alkalmazási példa

Az egyiptomi gyapótféreg (*Spodoptera littoralis*) pete-
csomóira kifejett ovicid hatás

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületeket olyan vizes emulziók formájában alkalmazzuk, melyek a hatóanyagot 0,04 t% koncentrációban tartalmazzák. Az ilyen koncentrációjú hatóanyag-készítményekbe a megtermékenyített nőstény lepkéktől származó 1 napos petecsomókat szűrőpapíron elhelyezve belemerítjük a teljes átmedvesedésig. Ezután a szűrőpapírokat a petecsomókkal együtt Petri-csészékbe helyezzük, ezeket lezárjuk és laboratóriumban, a hosszúnappalosság körülményei között 4 napig tároljuk. A hatás megítélésének kritériuma a kikelés gátlásának %-ban kifejezett értéke, a kezelésben nem részesült petecsomókhoz képest.

Az 1., 2., 12., 29., 43., 49., 52–58., 64., 65., 69–72., 77. és 78. példa szerinti vegyület 100%-os hatást mutatott a fenti kísérlet során.

D. Alkalmazási példa

A mexikói babbogár (*Epilachna varivestis*) lárvára (L3) kifejtett pusztító hatás

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületeket 0,016 t%-os hatóanyag-koncentrációjú vizes emulziók alakjában alkalmazzuk. Ezekbe a hatóanyag-készítményekbe első szíkleveles stádiumban levő közönséges bokorbabot (*Phaseolus vulgaris*) mártunk be. Ezután a kísérletet úgy folytatjuk tovább, hogy kísérleti egységeként két növényt, összesen négy szíklevéllal vízzel töltött üvegvázákba állítunk és ezeket műanyag-hengerrel lefedjük. Ezt követően mindegyik műanyag-hengerbe hengereként 5-5 mexikói babbogár (*Epilachna varivestis*) lárvát helyezünk (a lárvák a 3. lávástádiumban vannak) és azokat 3 napon át a hosszúnappalosság körülményei között a hengerben tartjuk. A hatás megítélésének kritériuma a lárvák ezen három nap után észlelt mortalitása.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületek közül az 1., 2., 8., 12. és 14. példában leírtakkal elért hatás nagysága $\geq 90\%$.

E. Alkalmazási példa

Levélkezeléssel elért profilaktikus hatás barna rizskabóca (*Nilaparvata lugens* Stal) kártétele ellen

Meleg növényházban cserepenként kb. 15 rizsnövényként termesztünk a harmadik levél kifejlődéséig, majd ezeket a 0,1 t% hatóanyagot tartalmazó vizes készítményekkel csepegő nedves állapotra bepermetezzük. A permet rászáradása után minden egyes cserép köré valamilyen átlátszó anyagból készült hengert helyezünk el. Ezt követően mindegyik cserépre kb. 30 barna rizskabócát (*Nilaparvata lugens*) helyezünk el, majd 2 napig 26 °C hőmérsékleten végzett növényházi tárolás után az elpusztuló kabócák számát megállapítjuk. Ezt a kezeletlenül hagyott kontrollcserepek adataival mérjük össze és ezekből Abbott szerint kiszámítjuk a hatásosságot. Teljes elpusztítást értünk el azokkal a találmány szerinti vegyületekkel, melyeket a leírás 1., 2., 4., 5., 6., 7., 8., 9., 10., 11., 12., 13., 14., 15., 17-23., 26-33., 41., 42., 43-61., 64., 65., 66., 69., 70., 72. és 74-81. példája ismertet.

F. Alkalmazási példa

Lóbab (*Vicia faba* L.) fekete babetű (*Aphis fabae* scop.) elleni gyógyító kezelésének hatása

Lóbabról (*Vicia faba*) meleg növényházban mintegy 6 cm magas magoncokat termesztünk, cserepenként egyet. Ezután a növényeket a fekete babetű (*Aphis fabae*) tenyészanyagával megfertőzzük oly módon, hogy egy-egy növényre kb. 100-200 egyedet telepítünk rá. Ezt követi a növények 0,1% hatóanyagot tartalmazó vizes készítménnyel végzett bepermetezése, amit csepegő nedvesség eléréséig végzünk, majd a növényeket növényházban tartjuk 24 °C hőmérsékleten. Két nap múlva meghatározzuk, hogy a levéltetvek közül mennyi pusztul el. A kezelést nem kapott kontrollcserepekhez képest – Abbott szerint – kiszámítjuk a hatás nagyságát. A találmány szerinti vegyületek közül az 1., 2., 5., 8., 12., 14., 15., 17-19., 21-27., 31., 42., 43., 47., 48., 49., 51-57., 59-61., 64., 66., 69., 72., 74. és 80. példa szerinti vegyületekkel 80-100%-os hatást lehet elérni.

G. Alkalmazási példa

Közönséges házilégy (*Musca domestica*) elleni inszekticid hatás

A vizsgálandó vegyület különféle koncentrációjú acetonos oldatából alikvot részeket cseppentünk 9 cm átmérőjű szűrőpapírkorongokra, melyeket ugyancsak 9 cm átmérőjű Petri-csészékben helyeztünk el. A kontrollként szolgáló csészékben levő szűrőpapírra csak acetont cseppentünk. Az oldószer elpárolgása után az így előkezelte felületekre kifejtett házilegyeket (*Musca domestica*) helyezünk és órálívvel történő lefedés után a csészéket 24 órán át 22 °C-on tároljuk. Ezután számlálással meghatározzuk a mortalitást és azt százalékban fejezzük ki.

A kontrollkísérleteknél észlelt mortalitás értéke 5 t%, ugyanakkor az 1., 7., 9., 14., 17., 27., 31., 42., 43., 47. és 52. példa szerinti vegyület már 10 ppm vagy ennél is alacsonyabb koncentrációban 100%-os mortalitást eredményezett.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás az (I) általános képletű fenil-ecetsav-észter-szarmazékok előállítására – ebben a képletben
- R₁ fenilcsoportot jelent, amely adott esetben egy halogénatommal, hidroxilcsoporttal, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, adott esetben halogénatommal egyezően, kétszeresen vagy háromszorosan helyettesített 1-6 szénatomos alkoxycsoporttal, 2-6 szénatomos alkinil-oxi-csoporttal, 2-6 szénatomos alkenil-oxi-csoporttal, halogénatommal kétszeresen helyettesített 3-6 szénatomos cikloalkil-metoxi-csoporttal, halogén-fenoxi-csoporttal, két halogénatommal, vagy egy halogénatommal és egy 1-6 szénatomos alkoxi-, hidroxil-, halo-(1-6 szénatomos)-alkoxi-, dihalo-(1-6 szénatomos)-alkoxi-, trihalo-(1-6 szénatomos alkoxi)- vagy trifluor-metil-szulfonil-oxi-csoporttal vagy -OX általános képletű csoporttal helyettesítve lehet, mimellett
- X egy R₇CO- vagy egy R₈SO₂ általános képletű csoportot képvisel, melyekben R₇ jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport és R₈ jelentése 1-4 szénatomos alkil- vagy -CF₃ csoport,
- 45 R₂, R₃ és R₄ 1-4 szénatomos alkilcsoportot képvisel; R₅ jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkil- vagy 2-6 szénatomos alkinilcsoport és
- R₆ hidrogénatomot, adott esetben egy halogénatommal helyettesített 1-6 szénatomos alkil-, -CF₃ csoportot vagy egy -OY általános képletű csoporttal helyettesített 1-6 szénatomos alkilcsoportot jelent és az utóbbiban
- Y hidrogénatom, 1-4 szénatomos alkil- vagy R₉CO- általános képletű csoport, amelyben R₉ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport -, azzal jellemezve, hogy valamely (II) általános képletű vegyületet, ahol R₁, R₂, R₃ és R₄ jelentése az (I) általános képlettel kapcsolatban megadott és Z egy halogénatomot képvisel, valamilyen (III) általános képletű alkohollal reagáltatunk, ahol R₃ és R₄ az (I) általános képlettel kapcsolatban megadott jelentésű. (Elsőbbsége: 1986. 08. 15.)
2. Inszekticid és akaricid hatású készítmény, azzal jellemezve, hogy legalább egyféle (I) általános képletű hatóanyagot – melyben R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ és R₆, továbbá

X, Y, R, R₃ és R₆ jelentése az 1. igénypontban megadott – tartalmaz, 0,001–45 t% koncentrációban, egy vagy több hordozóanyaggal és/vagy segédanyaggal összekeverve. (Elsőbbsége: 1986. 08. 15.)

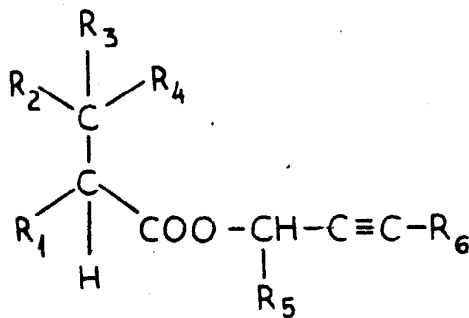
3. Az 1. igénypont szerinti eljárás olyan (I) általános képletű fenil-ecetsav-észter-származékok előállítására, amelyekben

R₁ jelentése adott esetben benzil-oxi-csoporttal helyettesített fenilcsoport, és

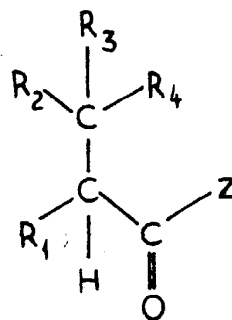
R₂, R₃, R₄, R₅ és R₆ jelentése az 1. igénypontban megadott, *azzal jellemezve*, hogy a megfelelően helyettesített kiindulási anyagokat alkalmazzuk. (Elsőbbsége: 1987. 08. 14.)

5 4. A 2. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy legalább egyféle (I) általános képletű hatóanyagot – amelyben a helyettesítők jelentése a 3. igénypontban megadott – tartalmaz.

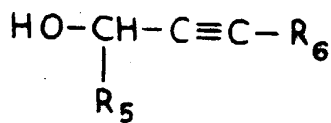
(Elsőbbsége: 1987. 08. 14.)



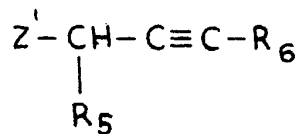
(I)



(II)



(III)



(IV)

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Szvoboda Gabriella osztályvezető

Babits – Magyar Amerikai Kiadó Rt., Szekszárd