

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁL MÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

210 729 B

(21) A bejelentés ügyszáma: 4126/91
(22) A bejelentés napja: 1991. 12. 27.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 40 42 194 1990. 12. 29. DE

(51) Int. Cl.⁶

A 01 N 43/36

A 01 N 37/32
A 01 N 37/34
A 01 N 43/56
C 07 D 209/48
C 07 D 207/448
C 07 D 231/56

(40) A közzététel napja: 1992. 06. 29.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1995. 07. 28.

(72) Feltalálók:

dr. Westphalen, Karl-Otto, Speyer (DE)
dr. Rüb, Lothar, Speyer (DE)
dr. Schäfer, Bernd, Dierbach (DE)
dr. Gerber, Matthias, Mutterstadt (DE)
dr. Walter, Helmut, Obrigheim (DE)
dr. Schäfer, Peter, Bad Dürkheim (DE)

(73) Szabadalmaz:

BASF AG., Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képvisező:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi
Szabadalmi Iroda, Budapest

(54) **Hatóanyagként sztirolszármazékot tartalmazó herbicidkészítmény,
eljárás sztirolszármazékok előállítására és a készítmény alkalmazása**

(57) KIVONAT

A találmány az (I) általános képletű sztirol-származékot hatóanyagként tartalmazó herbicidkészítményre, az új sztirolszármazékok előállítására szolgáló eljárásra, valamint a herbicid készítménnyel végzett gyommentesítési eljárásra vonatkozik.

A képletben

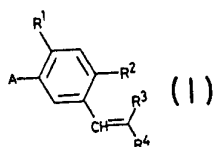
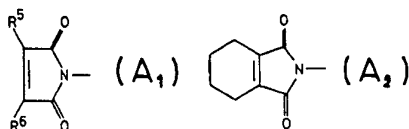
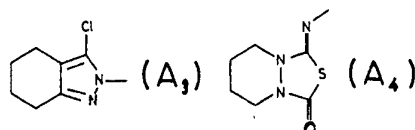
R¹ jelentése hidrogén- vagy halogénatom,

R² jelentése halogénatom,

R³ jelentése hidrogén- vagy halogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport,

R⁴ jelentése cianocsoport vagy (1-6 szénatomos alkil)-karbonil-csoport és

A jelentése (A₁) általános képletű csoport, amelyben R⁵ és R⁶ jelentése metil- vagy etilcsoport, vagy A jelentése (A₂), (A₃) vagy (A₄) képletű csoport, azzal a feltétellel, hogy R⁴ jelentése (1-6 szénatomos alkil)-karbonil-csoport, ha R¹ hidrogénatomot és egyidejűleg A (A₂) képletű csoportot jelent.



A leírás terjedelme: 20 oldal (ezen belül 7 lap ábra)

HU 210 729 B

A találmány az (I) általános képletű sztirol-származékokat hatóanyagként tartalmazó herbicidkészítményekre, az új sztirolszármazékok előállítására szolgáló eljárásra, valamint a herbicid készítményekkel végzett gyommentesítési eljárásra vonatkozik.

A képletben

R¹ jelentése hidrogén- vagy halogénatom,

R² jelentése halogénatom,

R³ jelentése hidrogén- vagy halogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R⁴ jelentése cianocsoport vagy (1–6 szénatomos alkil)-karbonil-csoport és

A jelentése (A₁) általános képletű csoport, amelyben R⁵ és R⁶ jelentése metil- vagy etilcsoport, vagy A jelentése (A₂), (A₃) vagy (A₄) képletű csoport, azzal a feltétellel, hogy R⁴ jelentése (1–6 szénatomos alkil)-karbonil-csoport, ha R¹ hidrogénatomot és egyidejűleg A (A₂) képletű csoportot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületek mezőgazdaságilag hasznosítható sókat képezhetnek, illetve izomerek formájában is létezhetnek; a találmány mind a sókra, mind az izomerekre is vonatkozik.

A JP-A 27 962/1986 (Kokai) számú leírásból, valamint a DE-A 3 724 399 és DE-A 3 917 767 számú leírásokból ismeretesek az (I') általános képletű fahéjsav-észterek, amelyek képletében Z jelentése hidrogén- vagy halogénatom.

A (II') általános képletű fahéjsavamidok vagy -tioészterek, ahol P jelentése halogénatom vagy alkilcsoport, Q jelentése aminocsoport vagy (SR') általános képletű csoport, a DE-A 3 901 705 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi irat tárgyát képezik.

A fenil-éter szerkezetű N-fenil-tetrahidroindazol-származékok – amelyekben A jelentése (A₃) képletű csoport – a DE-A 3 910 550 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi iratból ismeretesek.

Mint ahogy a technika fent említett állása szerinti vegyületek vagy nem mutatnak kielégítő szelektivitást, vagy a szükséges felhasználási mennyiség tekintetében hagynak maguk után kívánnivalót, a találmány célkitűzése volt, hogy olyan vegyületeket találjunk, amelyek gyomirtóként különösen hatásosak. Alkalmazhatóknak kellett lenni a vegyületeknek bioregulátorokként is, különösen a gyapot lombtalanításának céljára.

Kísérleteink során azt találtuk, hogy a bevezetőben meghatározott (I) általános képletű sztirolszármazékok kis felhasznált anyagmennyiségek esetén is jó herbicid hatásossággal rendelkeznek, és nagyon jól alkalmazhatók a gyapot lombtalanítására.

Az (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy egy megfelelően szubsztituált (II) általános képletű benzaldehidszármazékot egy (III) általános képletű foszforánszármazékkal önmagában ismert módon, például a *Synthesis* 10, 862 (1984)-ben leírtakhoz hasonló körülmények között, oldószerben, 0 °C és az oldószer forráspontja közötti hőmérsékleten reagáltunk. A (III) általános képletű vegyületben Ar egy szubsztituálatlan vagy szubsztituált arilcsoportot jelent, általában azonban előnyös a fenilcsoport.

Az (I) általános képletű sztirolszármazékok előállításához szükséges (III) általános képletű foszforánok, amelyeket foszforilideknek is nevezünk, az irodalomból ismert módszerekkel [például Houben–Weyl, 5 *Methoden der Organischen Chemie*, E₁ kötet, 636–639. oldal, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 1982, vagy Chem. Ber. 95, 3993 (1962)] előállíthatók.

Ezeknek a foszforánoknak az Ar csoportjai lehetnek szubsztituálatlan vagy szubsztituált fenilcsoportok.

10 A szubsztituensek fenilcsoportonkénti száma, valamint a fenilcsoportok szubsztituációs modellje az eljárás sikere tekintetében nem kritikus, általában azonban egy-egy fenilcsoport nem tartalmaz három szubsztituensnél többet. A fenilcsoportok szubsztituenseiként előnyösek azok a csoportok, amelyek az eljárás körülményei között inert módon viselkednek, így halogénatomok, például fluor-, klór- és bóratomok, alkilcsoportok, előnyösen az 1–4 szénatomos alkilcsoportok, különösen a metilcsoport, vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoportok, különösen a metoxycsoport. Rendszerint azonban előnyben részesítjük a szubsztituálatlan fenilcsoportokat tartalmazó (III) általános képletű triaril-foszforánokat.

A (II) és (III) általános képletű kiindulási vegyületek egymással való reagáltatását általában előnyös oldószer jelenlétében végezni. Oldószerként a Wittig-reakció végrehajtásánál szokásosan alkalmazott valamennyi oldószer felhasználható, például halogénezett, oldószer, így kloroform, vagy éterek, így tetrahydrofuran, dioxán vagy etilénlikol-dimetil-éter. Előnyös oldószer még az alkoholok, különösen az 1–4 szénatomos alkoholok, így metanol, propanol, izopropil-alkohol, butanol, izobutil-alkohol vagy terc-butanol. Az oldószer oldószerkegyek formájában is alkalmazhatók, rendszerint azonban előnyösen a tiszta oldószerkegyet alkalmazzuk.

A reakciót általában 0 °C és 100 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre. Magától értetődik azonban, az, hogy az optimális reakcióhőmérséklet függ a mindenkori egymással reagáló (II) és (III) általános képletű kiindulási vegyülettől és az alkalmazott oldószertől.

A (II) és (III) általános képletű kiindulási vegyületet sztöchiometrikus mennyiségben reagáltathatjuk egymással. Előnyös lehet azonban a (II) és (III) általános képletű két reaktáns közül valamelyiket 0,05-szöröstől 5-szörösig terjedő moláris feleslegben alkalmazni a reakcióban.

A Wittig-reakció lefolyását szokásos analitikai módszerekkel, így vékonyréteg-kromatográfiával vagy nagynyomású folyadékkromatográfiával (HPLC) követhetjük. A reakció teljesség válása után az (I) általános képletű terméket szokásos eljárásokkal, így szűréssel, centrifugálással vagy víz hozzáadásával és azt követő extrakcióval izolálhatjuk. Kívánt esetben az így kapott (I) általános képletű sztirolszármazékok átkristályosítással vagy kromatográfias módszerekkel tovább tisztíthatók.

Az előbbi eljárás során az (I) általános képletű sztirolszármazékokat az alkenil-oldallánc tekintetében általában cisz-transz izomerek elegyeként kapjuk, ahol is rendszerint a transz-izomer van túlsúlyban.

Az (I) általános képletű sztirolszármazékok előállítására szolgáló eljárás tartalmazza továbbá annak a lehetőségét is, hogy a (II) általános képletű benzaldehid-ek szintézisének és a Wittig olefinképző-reakciónak a sorrendjét felcseréljük.

Különösen fennáll az a lehetőség, hogy a (II) általános képletű benzaldehid-ek alkalmas intermediereit a (III) általános képletű foszforánokkal reagáltassuk, és csak azután vigyük rá a benzaldehid-részre az (I) általános képletű szerkezetnek megfelelő szubsztituenseket [miként azt alább az (Ic) általános képletű vegyületeknek a (XVII) általános képletű vegyületekből kiinduló [D]-reakcióvázlat szerinti szintézisének leírjuk].

A kiindulási anyagként alkalmazott (II) általános képletű benzaldehidszármazékok a DE-A 3 815 042 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi iratban (EP-A 3 815 042 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi iratban (EP-A 340 708 számú nyilvánosságra hozott európai szabadalmi bejelentés) leírt módszerek szerint, vagy például az alábbiakban leírtak szerint állíthatók elő.

A (IIc) általános képletű benzaldehid-származékokat az [A] reakcióvázlat szerint kapjuk.

A (IV) általános képletű vegyületeknek a (IX) általános képletű nitril-származékokká való átalakítása a továbbiakban az alább vázolt és a (XVIII) általános képletű nitro-sztirol-származékoknál alkalmazotthoz hasonló körülmények között megy végbe.

A (IX) általános képletű nitril-származékoknak benzaldehid-származékokká való redukciója az irodalomból ismert módszerekhez (például C. Ferri, Reaktionen der Organischen Synthese, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978. 100. oldal) hasonlóan történik.

A (IId, e) általános képletű benzaldehidszármazékokat úgy állítjuk elő, hogy egy (X) általános képletű anilinszármazékot a (XIX) általános képletű vegyületnél vázolt körülmények között először tiofoszfénnel a megfelelő (XI) általános képletű izotiocianát-származékká alakítjuk át; a (XI) általános képletű vegyületet egy (XII) általános képletű piperazinszármazékokra addicionáltatjuk, majd az így kapott (XIII) általános képletű tiokarbamid-származékot az acetálcsoport savas hasítása mellett aldehiddé alakítjuk, és egy foszfénező szerrel a (IId, e) általános képletű aldehidszármazékká ciklizáljuk. A reakciócsoportot a [B] reakcióvázlat szemlélteti.

A (X), (XI), (XIII) és (XIV) általános képletben B etilén- vagy propilén-csoportot jelent, amely egy-három alkilcsoporttal, így metil-, etil-, propil- vagy izopropil-csoporttal, előnyösen metilcsoporttal lehet szubsztituálva. A (XII), (XIII), (XIV) és (IId, e) általános képletekben szereplő pontozott vonal egy adott esetben meglévő π -kötést jelent.

A (X) általános képletű vegyületből a (XI) általános képletű vegyületté, a (XI) általános képletű vegyületből a (XIII) általános képletű vegyületté és a (XIII) általános képletű vegyületből a (XIV) általános képletű vegyületté történő átalakulások az alább vázolt körülmények között, az (Id, e) általános képletű vegyületek második szintézisvariánsához ([E] reakcióvázlat) hasonló módon mennek végbe.

A (XIV) általános képletű vegyület acetálcsoportját savanyú körülmények között, például ásványi savak, így sósav és kénsav, vagy szerves savak, így p-toluolszulfonsav jelenlétében aldehid-csoporttá alakítjuk át.

5 (A₁) és (A₂) általános képletű csoportokat tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket azonban például úgy is előállíthatunk, hogy egy (XV) általános képletű anilinszármazékot egy (XVIa) vagy (XVIb) általános képletű anhidriddel kondenzálunk a [C] reakcióvázlat szerint.

10 Az így kapott (Ia) vagy (Ib) általános képletű vegyület képletében A az (A₁) vagy (A₂) általános képletű csoportot jelenti.

A kondenzáció véghezviteléhez inert szerves oldószerek, így rövid szánláncú alkánsavak, mint például ecetsav, propionsav, izovajsav, valamint ezeknek a savaknak észterei, így etil-acetát; magasabb forráspontú szénhidrogének, így toluol és xilol és/vagy N,N-dimetil-formamid alkalmasak. A reakció rendszerint 25 °C és a mindenkori reakcióelegy forráspontja közötti hőmérsékleten, előnyösen 50 °C és 140 °C között megy végbe. Aprotikus oldószer alkalmazása esetén tanácsos a vizet folyamatosan eltávolítani.

Az (A₃) képletű csoportot tartalmazó (Ic) általános képletű vegyületeket azonban úgy is előállíthatjuk, hogy a [D] reakcióvázlat szerint járunk el.

25 A (XVII) általános képletű nitro-benzaldehid-származékoknak a (III) általános képletű foszforánokkal való reakciója a fent leírt módszerekhez hasonlóan megy végbe.

30 A reakciósorozat második lépésében egy (XVIII) általános képletű nitro-sztirol-származékot önmagában ismert módon szervesetlen vegyületekkel, így ón(II)-sókkal vagy vassal vagy ónnal, vagy fém kontakt-katalizátorok, így Raney-nikkel, palládium vagy platina jelenlétében végzett katalitikus hidrogénezéssel, valamilyen inert szerves oldószerben egy (XIX) általános képletű anilinszármazékká redukálunk.

A szervesetlen vegyületekkel végrehajtott reakcióhoz alkalmas oldószerek például az alkoholok, így metanol, etanol és izopropil-alkohol, valamint rövid szánláncú alkánsavak, így hangyasav, ecetsav és propionsav és ezek megfelelő elegyei. A reakcióhőmérséklet 25 °C és 150 °C, előnyösen 25 °C és 100 °C között van.

40 Amennyiben a redukciót hidrogéngázzal végezzük fém kontakt-katalizátorokon, úgy olyan oldószerek alkalmasak, mint a metanol vagy más alkoholok, N,N-dimetil-formamid, propionsav, tetrahidrofurán, ecetsav és a megfelelő elegyek, továbbá 1×10⁵ Pa és 150×10⁵ Pa (1 és 150 bar), előnyösen 1×10⁵ Pa és 50–10⁵ Pa (1 és 50 bar) közötti hidrogénnyomás és 25 °C és 100 °C, előnyösen 25 °C és 70 °C közötti hőmérséklet.

55 Az így kapott (XIX) általános képletű anilinszármazékot azután önmagában ismert módon, inert oldószerben, egy szervesetlen vagy szerves nitrillel aril-diazóniumsóvá diazotáljuk, amely utóbbit egy szervesetlen redukálószerrel in situ egy (XX) általános képletű hidrazinszármazékká redukáljuk.

60 Az oldószer megválasztása itt a nitrít fajtájához igazodik. Így szervesetlen nitrteket, például a salétromsavat és annak alkálifém- és alkáliföldfém-sóit előnyösen vizes ol-

datban, ásványi savak jelenlétében, -30°C és 50°C , előnyösen -10°C és 5°C közötti hőmérsékleten használjuk.

Amennyiben szerves nitríteteket, így amid-nitrítet használunk, úgy aprotikus oldószereket, így előnyösen toluolt használunk. A reakció-hőmérséklet ebben az esetben -10°C és 25°C között van.

Az ezt követő redukció in situ szervetlen redukálószerrel, így ón(II)-sókkal, nátrium-ditionittal, alkálifém-szulfitokkal, és hidrogén-szulfitokkal, így nátrium-szulfittal, nátrium-hidrogén-szulfittal és/vagy kén-dioxiddal megy végbe. Az oldódási viszonyok elősegítése céljából előnyös lehet valamilyen oldószert, így ecetsavat, etanolt vagy toluolt hozzáadni a reakcióelegyhez.

A következő reakciólépésnél a (XX) általános képletű hidrazinszármazékot önmagában ismert módon egy inert szerves oldószerben 200°C -ig terjedő, előnyösen 25°C és 150°C közötti hőmérsékleten egy (VII) általános képletű ciklohexanonkarbonsav-származékkal – ahol X jelentése például halogénatom – egy (XXI) általános képletű indazolszármazékká ciklizáljuk.

A (VII) általános képletben X egy nukleofil kilepőcsoportot, így halogénatomot, például klór- és brómatomot, vagy egy alkoholát-csoportot, így metilát-, etilát-, propilát-, izopropilát- és tozilát-csoportot jelent.

Oldószerként előnyösen rövid szénláncú, alkánsavat, így ecetsavat vagy aprotikus oldószereket, így toluolt és xilolt alkalmazunk. Amennyiben a (VII) általános képletben X halogénatomot, így klór- vagy brómatomot jelent, úgy előnyös lehet bázisként egy tercier amin jelenlétében dolgozni. Ehhez alkalmas bázisok például a trietil-amin, diizopropil-etil-amin, N,N-dimetil-anilin, 4-(dimetil-amino)-piridin, piridin, izokinolin, N-metil-pirrolidin, N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamin, 1,5-diaza-biciklo[4,3,0]non-5-én és 1,8-diaza-biciklo[5,4,0]undec-7-én.

Ebből a (XXI) általános képletű indazolszármazékból önmagában ismert módon, a szerves kémiában szokásosan használt klórozószerezrel reagáltatva, inert szerves oldószer jelenlétében vagy anélkül, valamint egy bázis jelenlétében vagy anélkül, kapjuk az (Ic) általános képletű indazol-klór-id-származékot.

Alkalmas klórozószerek, például az oxikloridok, így foszfor-triklorid-oxid; szulfinil-klór-id, foszgén, (triklór-metil)-klór-formiát, vagy a klór-idok, így a foszfor-triklorid, foszfor-pentaklorid és kén-tetraklorid. Előnyösen foszfor-triklorid-oxidot használunk.

A reakciót 25°C és 200°C , előnyösen 60°C és 160°C között hőmérsékleten, adott esetben egy bázis jelenlétében hajthatjuk végre.

Ezekhez a reakciókhoz alkalmas bázisok például a fent említett tercier aminok.

Oldószerként itt például aromás szénhidrogéneket, így toluolt, xilolt vagy klórozott szénhidrogéneket, így kloroformot használunk.

Az (Id, e) általános képletű vegyületeket azonban úgy is előállíthatjuk, hogy egy (XIX) általános képletű származékot önmagában ismert módon [Houben-Weyl, IX, kötet, 867. oldatól (1955)] inert szerves oldószerben tiofoszfénnel reagáltatva a megfelelő (XXII) általános képletű izotiocianátszármazékká átalakítunk, majd a (XXII)

általános képletű vegyületet aprotikus poláros oldószerben egy (XII) általános képletű tetrahydro- vagy perhydro-diazin-származékra adicionáljuk, és az így kapott (XXII) általános képletű tiokarbamid-származékot egy foszfénezőszerezrel vagy tiofoszfénezőszerezrel az (Id, e) általános képletű vegyületté ciklizáljuk.

A fentieket az [E] reakcióvázlat szemlélteti.

A (XIX) általános képletű származék tiofoszfénnel való reakciója rendszerint -50°C és 100°C , előnyösen 0°C és 50°C között megy végbe.

Ezt a reakciót elvégezhetjük akár egy kétfázisú, így metilén-diklorid:víz oldószerezrendszerben, akár bázis jelenlétében egy aprotikus poláros szerves oldószerben.

Utóbbi esetben előnyösen toluolban dolgozunk, szerves bázis, előnyösen egy tercier amin, így trietil-amin jelenlétében.

A reakcióhoz szükséges anilinszármazékokat például a megfelelő nitroszármazékok ismert módszerekhez (lásd a DE-A 3 724 399 és a DE-A 3 603 789 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi iratot) hasonló redukciójával kapjuk.

A (XXII) általános képletű izotiocianát-származéknak a (XII) általános képletű piperazinszármazékkal való reakcióját előnyösen aprotikus poláros oldószerekben, így előnyösen valamilyen éterben, különösen tetrahydrofuránban, -50°C és 100°C , előnyösen 0°C és 50°C közötti hőmérsékleten végezzük.

A (XXIII) általános képletű tiokarbamid-származékok ezt követő ciklizálása egy foszfénezőszerezrel vagy tiofoszfénezőszerezrel rendszerint 0°C és 100°C , előnyösen 20°C és 70°C közötti hőmérsékleten történik, aprotikus poláros oldószerben, bázis jelenlétében.

Foszfénező vagy tiofoszfénező szerként különösen a foszgén, tiofoszgén és a klór-hangyasav-(triklór-metil)-észter alkalmas.

Oldószerként előnyösen éterek, halogénezett szénhidrogének és szénhidrogének, különösen halogénezett szénhidrogének, így a metilén-diklorid szolgálnak.

Alkalmas bázisok a tercier aminok, így különösen a piridin.

Az (I) általános képletű sztirolszármazékok az előállítás során izomerek elegyeként keletkezhetnek, amikor is enantiomer- vagy diasztereomer-elegyek és különösen cisz-transz izomerelegyek lehetségesek. Az izomerelegyek kívánt esetben az ilyenkor szokásos módszerekkel, így kromatográfiával vagy átkristályosítással elválaszthatók.

Az (I) általános képletű vegyületek herbicidként való rendeltetésszerű felhasználására való tekintettel szubsztituensként előnyösen a következő csoportok jönnek tekintetbe:

R¹ jelentése hidrogénatom, vagy halogénatom, így fluor-, klór- és brómatom, különösen hidrogén- és fluoratom;

R² jelentése halogénatom, így fluor-, klór- és brómatom, különösen klóratom;

R³ jelentése hidrogénatom; halogénatom, miként R²-nél megadva, de jódatom is, különösen klór- és brómatom;

elágazó vagy el nem ágazó 1–4 szénatomos alkil-

csoport, így metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, szek-butil-, izobutil- és terc-butil-csoport, különösen a metil- és etil-csoport;

R^4 jelentése cianocsoport, 1–6 szénatomos alkil-karbonil-csoport, ahol alkilcsoportként a metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, szek-butil-, izobutil-, terc-butil-, pentil-, 1-metil-butil-, 2-metil-butil-, izopentil-, 1,2-dimetil-propil-, terc-pentil-, izopentil-, 1-etil-propil-, hexil-, 1-metil-pentil-, 2-metil-pentil-, 3-metil-pentil-, izohexil-, 1,2-dimetil-butil-, 1,3-dimetil-butil-, 2,3-dimetil-butil-, terc-hexil-, 2,2-dimetil-butil-, 3,3-dimetil-butil-, 1,1,2-trimetil-propil-, 1,2,2-trimetil-propil-, 1-etil-butil-, 2-etil-butil- és 1-etil-2-metil-propil-csoport, különösen a metil-, etil-, propil- és izopropilcsoport jön tekintetbe; R^5 és R^6 jelentése metil- és etilcsoport.

Az (I) általános képletű sztirolszármazékok előfordulhatnak mezőgazdaságilag hasznosítható sóik formájában. Általában a savak olyan sói alkalmasak ilyen célokra, amelyek az (I) általános képletű vegyületek herbicid hatását nem csökkentik, így alkalmasak az alkálifémsók, különösen a nátrium- és káliumsók, alkáliföldfém-sók, különösen a kalcium-, magnézium- vagy bárium-sók, a mangán-, réz-, cink- vagy vassók, valamint az ammónium-, foszfónium-, szulfónium- vagy szulfonoxónium-sók, például ammóniumsók, tetraalkil-ammóniumsók, benzil-trialkil-ammóniumsók, trialkil-szulfóniumsók vagy a trialkil-szulfonoxóniumsók.

Példaként az 1–5. táblázatokban felsorolt (I) általános képletű vegyületeket említjük.

1. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyek képletében A_1 jelentése (A_1) általános képletű csoport, R^2 jelentése klóratom és R^4 jelentése cianocsoport vagy a táblázatban megadott alkilcsoportot tartalmazó alkil-karbonil-csoport

R^1	R^3	R^4	R^5	R^6
H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	H	izopropil	CH ₃	CH ₃
H	H	izopropil	CH ₃	C ₂ H ₅
H	H	izopropil	C ₂ H ₅	CH ₃
H	H	izopropil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	H	hexil	CH ₃	CH ₃
H	H	hexil	CH ₃	C ₂ H ₅
H	H	hexil	C ₂ H ₅	CH ₃
H	H	hexil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

R^1	R^3	R^4	R^5	R^6
H	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃
H	Cl	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
H	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
H	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
H	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	Cl	izopropil	CH ₃	CH ₃
H	Cl	izopropil	CH ₃	C ₂ H ₅
H	Cl	izopropil	C ₂ H ₅	CH ₃
H	Cl	izopropil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	Cl	hexil	CH ₃	CH ₃
H	Cl	hexil	CH ₃	C ₂ H ₅
H	Cl	hexil	C ₂ H ₅	CH ₃
H	Cl	hexil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃
H	Br	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
H	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
H	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
H	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
H	Br	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
H	Br	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	Br	izopropil	CH ₃	CH ₃
H	Br	izopropil	CH ₃	C ₂ H ₅
H	Br	izopropil	C ₂ H ₅	CH ₃
H	Br	izopropil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	Br	hexil	CH ₃	CH ₃
H	Br	hexil	CH ₃	C ₂ H ₅
H	Br	hexil	C ₂ H ₅	CH ₃
H	Br	hexil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃
H	I	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
H	I	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
H	I	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
H	I	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
H	I	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
H	I	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	I	izopropil	CH ₃	CH ₃
H	I	izopropil	CH ₃	C ₂ H ₅
H	I	izopropil	C ₂ H ₅	CH ₃
H	I	izopropil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
H	I	hexil	CH ₃	CH ₃
H	I	hexil	CH ₃	C ₂ H ₅
H	I	hexil	C ₂ H ₅	CH ₃
H	I	hexil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅
H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	CH ₃	izopropil	CH ₃	CH ₃
H	CH ₃	izopropil	CH ₃	C ₂ H ₅
H	CH ₃	izopropil	C ₂ H ₅	CH ₃
H	CH ₃	izopropil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	CH ₃	hexil	CH ₃	CH ₃
H	CH ₃	hexil	CH ₃	C ₂ H ₅
H	CH ₃	hexil	C ₂ H ₅	CH ₃
H	CH ₃	hexil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
F	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
F	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
F	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
F	H	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
F	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
F	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	H	izopropil	CH ₃	CH ₃
F	H	izopropil	CH ₃	C ₂ H ₅
F	H	izopropil	C ₂ H ₅	CH ₃
F	H	izopropil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	H	hexil	H	C ₂ H ₅
F	H	hexil	CH ₃	CH ₃
F	H	hexil	CH ₃	C ₂ H ₅
F	H	hexil	C ₂ H ₅	CH ₃
F	H	hexil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃
F	Cl	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
F	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
F	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
F	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
F	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
F	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	Cl	izopropil	CH ₃	CH ₃
F	Cl	izopropil	CH ₃	C ₂ H ₅
F	Cl	izopropil	C ₂ H ₅	CH ₃
F	Cl	izopropil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	Cl	hexil	CH ₃	CH ₃
F	Cl	hexil	CH ₃	C ₂ H ₅
F	Cl	hexil	C ₂ H ₅	CH ₃
F	Cl	hexil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃
F	Br	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
F	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
F	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
F	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
F	Br	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
F	Br	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	Br	izopropil	CH ₃	CH ₃
F	Br	izopropil	CH ₃	C ₂ H ₅
F	Br	izopropil	C ₂ H ₅	CH ₃
F	Br	izopropil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	Br	hexil	CH ₃	CH ₃
F	Br	hexil	CH ₃	C ₂ H ₅
F	Br	hexil	C ₂ H ₅	CH ₃
F	Br	hexil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	I	CH ₃	CH ₃	CH ₃
F	I	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
F	I	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
F	I	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	I	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
F	I	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
F	I	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
F	I	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	I	izopropil	CH ₃	CH ₃
F	I	izopropil	CH ₃	C ₂ H ₅
F	I	izopropil	C ₂ H ₅	CH ₃
F	I	izopropil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	I	hexil	CH ₃	CH ₃
F	I	hexil	CH ₃	C ₂ H ₅
F	I	hexil	C ₂ H ₅	CH ₃
F	I	hexil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
F	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅

R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
F	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
F	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
F	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
F	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
F	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	CH ₃	izopropil	CH ₃	CH ₃
F	CH ₃	izopropil	CH ₃	C ₂ H ₅
F	CH ₃	izopropil	C ₂ H ₅	CH ₃
F	CH ₃	izopropil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
F	CH ₃	hexil	CH ₃	CH ₃
F	CH ₃	hexil	CH ₃	C ₂ H ₅
F	CH ₃	hexil	C ₂ H ₅	CH ₃
F	CH ₃	hexil	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

2. táblázat

(1) általános képletű vegyületek, amelyek képletében A jelentése (A₂) képletű csoport, R² jelentése klóratom és R⁴ jelentése cianocsoport vagy a táblázatban megadott csoport

R ¹	R ³	R ⁴
H	H	CO-CH ₃
H	H	CO-C ₂ H ₅
H	H	butiril
H	H	CH ₃ CO-CH-C ₃ H ₇
H	Cl	CO-CH ₃
H	Cl	CH ₃ CO-CH-C ₃ H ₇
H	Br	CO-CH ₃
H	Br	CH ₃ CO-CH-C ₃ H ₇
H	I	CO-CH ₃
H	I	CO-C ₂ H ₅
H	I	butiril
H	I	CH ₃ CO-CH-C ₃ H ₇
H	CH ₃	CO-CH ₃
H	CH ₃	CO-C ₂ H ₅
H	CH ₃	butiril
H	CH ₃	CH ₃ CO-CH-C ₃ H ₇
F	H	CO-CH ₃
F	H	CO-C ₂ H ₅
F	H	CH ₃ CO-CH-C ₃ H ₇

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

R ¹	R ³	R ⁴
F	Cl	CO-CH ₃
F	Cl	CO-C ₂ H ₅
F	Cl	butiril
F	Cl	CH ₃ CO-CH-C ₃ H ₇
F	Br	CO-CH ₃
F	Br	CO-C ₂ H ₅
F	Br	butiril
F	Br	CH ₃ CO-CH-C ₃ H ₇
F	I	CO-CH ₃
F	I	CO-C ₂ H ₅
F	I	butiril
F	I	CH ₃ CO-CH-C ₃ H ₇
F	CH ₃	CO-CH ₃
F	CH ₃	CO-C ₂ H ₅
F	CH ₃	butiril
F	CH ₃	CH ₃ CO-CH-C ₃ H ₇

3. táblázat

(1) általános képletű vegyületek, amelyek képletében A jelentése (A₃) képletű csoport, R² jelentése klóratom és R⁴ jelentése cianocsoport vagy a táblázatban megadott alkilcsoportot tartalmazó alkil-karbonil-csoport

R ¹	R ³	R ⁴
H	H	CH ₃
H	H	C ₂ H ₅
H	H	szek-butil
H	H	hexil
H	Cl	CH ₃
H	Cl	C ₂ H ₅
H	Cl	szek-butil
H	Cl	hexil
H	Br	CH ₃
H	Br	C ₂ H ₅
H	Br	szek-butil
H	Br	hexil
H	I	CH ₃
H	I	C ₂ H ₅
H	I	szek-butil
H	I	hexil
H	CH ₃	CH ₃
H	CH ₃	C ₂ H ₅
H	CH ₃	szek-butil
H	CH ₃	hexil

R ¹	R ³	R ⁴
F	H	CH ₃
F	H	C ₂ H ₅
F	H	szek-butil
F	H	hexil
F	Cl	CH ₃
F	Cl	C ₂ H ₅
F	Cl	szek-butil
F	Cl	hexil
F	Br	CH ₃
F	Br	C ₂ H ₅
F	Br	szek-butil
F	Br	hexil
F	I	CH ₃
F	I	C ₂ H ₅
F	I	szek-butil
F	I	hexil
F	CH ₃	CH ₃
F	CH ₃	C ₂ H ₅
F	CH ₃	szek-butil
F	CH ₃	hexil

4. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyek képletében A jelentése (A₄) képletű csoport és R² jelentése klóratom

R ¹	R ³	R ⁴
H	H	CO-CH ₃
H	H	CO-C ₂ H ₅
H	H	izobutiril
H	H	kaproil
H	Cl	CO-CH ₃
H	Cl	CO-C ₂ H ₅
H	Cl	izobutiril
H	Cl	kaproil
H	Br	CO-CH ₃
H	Br	CO-C ₂ H ₅
H	Br	izobutiril
H	Br	kaproil
H	I	CO-CH ₃
H	I	CO-C ₂ H ₅
H	I	izobutiril
H	I	kaproil
H	CH ₃	CO-CH ₃
H	CH ₃	CO-C ₂ H ₅
H	CH ₃	izobutiril
H	CH ₃	kaproil
F	H	CO-CH ₃
F	H	CO-C ₂ H ₅

R ¹	R ³	R ⁴
F	H	izobutiril
F	H	kaproil
F	Cl	CO-C ₂ H ₅
F	Cl	CO-CH ₃
F	Cl	izobutiril
F	Cl	kaproil
F	Br	CO-CH ₃
F	Br	CO-C ₂ H ₅
F	Br	izobutiril
F	Br	kaproil
F	I	CO-CH ₃
F	I	CO-C ₂ H ₅
F	I	izobutiril
F	I	kaproil
F	CH ₃	CO-CH ₃
F	CH ₃	CO-C ₂ H ₅
F	CH ₃	izobutiril
F	CH ₃	kaproil

5. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyek képletében A jelentés (A₄) általános képletű csoport, R² jelentése klóratom és R⁴ jelentése cianocsoport

R ¹	R ³
H	H
H	H
H	H
H	H
H	Cl
H	Cl
H	Cl
H	Cl
H	Br
H	Br
H	Br
H	Br
H	I
H	I
H	I
H	I
H	CH ₃
H	CH ₃
H	CH ₃
H	CH ₃
F	H
F	H

R ¹	R ³
F	H
F	H
F	Cl
F	Cl
F	Cl
F	Cl
F	Br
F	Br
F	Br
F	Br
F	I
F	I
F	I
F	I
F	CH ₃
F	CH ₃
F	CH ₃
F	CH ₃

Az (I) általános képletű sztirolszármazékok gyomirtószerek hatóanyagaiként mind izomerelegyek, mind tiszta izomerek formájában alkalmasak. Az (I) általános képletű vegyületek, illetve az azokat tartalmazó gyomirtó és lombtalanító szerek alkalmazhatók közvetlenül permetezhető oldatok, porok, szuszpenziók, valamint nagy százalék hatóanyag-tartalmú vizes, olajos és egyéb szuszpenziók vagy diszperziók, emulziók, olajos diszperziók, paszták, porozószerke, beszórószerke, vagy granulátumok formájában permetezéssel, ködképzéssel, porlasztással, beszórással vagy öntözéssel. A felhasználási formát mindig a felhasználás céljának megfelelően választjuk meg: minden esetben arra kell törekedni, hogy a találmány szerinti hatóanyag lehető legfinomabb eloszlását biztosítsuk.

Az (I) általános képletű sztirolszármazékok általában alkalmasak közvetlenül permetezhető oldatok, emulziók, paszták vagy olajos diszperziók előállítására. Inert adalékanyagként a következők jönnek számításba: közepes-től magas forráspontig terjedő ásványolaj-frakciók, így kerozin és Diesel-olaj, továbbá szénkátrányok, valamint növényi vagy állati eredetű olajok, alifás, ciklusos és aromás szénhidrogének, így toluol, xilol, paraffin, tetrahidronaftalin, alkilezett naftalinok vagy azok származékai, metanol, etanol, propanol, butanol, ciklohexanol, ciklohexanon, klór-benzol, izoforon vagy erősen poláros oldószerek, így N,N-dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid, N-metil-pirrolidon vagy víz.

A vizes alkalmazási formák előállíthatók víz hozzáadásával emulziókoncentrátumokból, diszperziókból, pasztákból, nedvesedő porokból, vagy vízzel diszpergálható granulátumokból. Az emulziók vagy olajdiszperziók előállításához a szubsztátumokat mint olyanokat vagy egy olajféleségben vagy oldószerben oldva,

nedvesítő-, tapadást elősegítő, diszpergáló- vagy emulgeálószer segítségével vízben homogenizálhatjuk. Előállíthatók azonban hatóanyagból, nedvesítő-, tapadást elősegítő, diszpergáló- vagy emulgeálószerből és esetleg egy oldószerből vagy olajból álló olyan koncentrátumok is, amelyek vízzel való hígításra alkalmasak.

Felületaktív anyagként számításba jönnek az aromás szulfonsavak, így a lignin-, fenol-, naftalin- és dibutil-naftalin-szulfonsavak valamint zsírsavak, alkil-, és alkil-aril-szulfonátok, alkil-, dodecil-éter- és zsíralkohol-szulfonátok alkálifém-, alkáliföldfém- és ammóniumsói, valamint szulfatált hexahepta- és oktadekanolok sói, úgyszintén szíralkohol-glikol-éterek, szulfonált naftalin és származékai formaldehiddel képzett kondenzációs termékei, a naftalin, illetve naftalinszulfonsavak fenollal és formaldehiddel képzett kondenzációs termékei, poli(-oxi-etilén-oktil-fenol-éter), etoxilezett izooktil-, oktil- vagy nonil-fenol-, alkil-fenol-, tributil-fenil-poli(glikol-éter), alkil-aril-poli(éter-alkoholok), izotridecil-alkohol, zsíralkohol-etilén-oxid-kondenzátumok, etoxilezett ricinusolaj, poli(oxi-etilén-alkil-éter) vagy poli(oxi-propilén), dodecil-alkohol-poli(glikol-éter-acetát), szorbitészter, lignin-szulfít-szennylúg vagy metil-cellulóz.

Beporzó-, beszóró- és porzószerke előállíthatók a hatóanyagoknak szilárd hordozóanyaggal való keverésével vagy együttes őrlésével.

Granulátumok, így burkolattal, impregnálással ellátott vagy homogén granulátumok előállíthatók a hatóanyagoknak szilárd hordozóanyagokhoz való kötésével. Szilárd hordozóanyagok lehetnek ásványörlemények, így szilikagél, kovasavak, kovagélek, szilikátok, talkum, kaolin, mészkő, mész, kréta, bólusz, lösz, agyag, dolomit, diatóma föld, kalcium- és magnézium-szulfát, magnézium-oxid, műanyagörlemények, műtrágyák, így ammónium-szulfát, ammónium-foszfát, ammónium-nitrát, karbamidszármazékok és növényi termékek, így gabonaliszt, fakéreg-, fa- és dióhéjliszt, cellulózpor vagy egyéb szilárd hordozóanyagok.

A készítmények általában 0,01 és 95 tömeg% közötti, előnyösen 0,5 és 90 tömeg% közötti hatóanyagot tartalmaznak. A hatóanyagokat 90% és 100% közötti, előnyösen 95% és 100% közötti tisztaságban (az NMR-spektrum alapján) alkalmazzuk.

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületek például az alábbiak szerint formázhatók:

I) 90 tömegrész 02. számmal jelzett vegyületet 10 tömegrész N-metil- α -pirrolidonnal keverünk össze: így olyan oldatot kapunk, amely igen kis cseppekben való kijuttatásra alkalmas.

II) 20 tömegrész 03. számmal jelzett vegyületet oldunk olyan elegyben, amely 80 tömegrész xilolból, 10 tömegrész 8–10 mól etilén-oxid és 1 mól olajsav-N-monoetanol-amid addíciós termékéből, 5 tömegrész dodecil-benzolszulfonsav-kalciumsóból és 5 tömegrész 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj addíciós termékéből áll. Az oldat 100 000 tömegrész vízbe öntésével és finom eloszlásával olyan vizes diszperziót kapunk, amely 0,02 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

III) 20 tömegrész 06. számmal jelzett vegyületet olyan elegyben oldunk, amely 40 tömegrész ciklohexanonból, 30 tömegrész izobutil-alkoholból, 20 tömegrész 7 mól etilén-oxid és 1 mól izooktil-fenol addíciós termékéből és 10 tömegrész 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj addíciós termékéből áll. Az oldat 100 000 tömegrész vízbe öntésével és finom eloszlatásával olyan vizes diszperziót kapunk, amely 0,02 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

IV) 20 tömegrész 10. számmal jelzett vegyületet olyan elegyben oldunk, amely 25 tömegrész ciklohexanonból, 65 tömegrész 210 °C és 280 °C közötti forráspontú ásványolaj-frakcióból és 10 tömegrész 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj addíciós termékéből áll. Az oldat 100 000 tömegrész vízbe öntésével és finom eloszlatásával olyan vizes diszperziót kapunk, amely 0,02 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

V) 20 tömegrész 12. számmal jelzett vegyületet 3 tömegrész diizobutil-naftalin- α -szulfonsav-nátrium-sóval, 17 tömegrész szulfitszennylúgból származó ligninszulfonsav-nátrium-sóval és 60 tömegrész elporított szilikagéllal jól összekeverünk és kalapácmalomban megőrölünk. Az elegynek 20 000 tömegrész vízben való finom eloszlatásával olyan permetlét kapunk, amely 0,1 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

VI) 3 tömegrész 14. számmal jelzett hatóanyagot 97 tömegrész finomszemcsés kaolinnal összekeverünk. Ilyen módon olyan porozószert kapunk, amely 3 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

VII) 30 tömegrész 15. számmal jelzett vegyületet bensőségesen összekeverünk 70 tömegrésznyi olyan keverékkel, amely 92 tömegrész elporított szilikagélből és 8 tömegrész paraffinolajból készült, a paraffinolajnak a szilikagéllre való rápermetezésével. Ilyen módon a hatóanyag jó tapadóképességű készítményét kapjuk.

VIII) 20 tömegrész 18. számmal jelzett hatóanyagot bensőségesen összekeverünk 2 tömegrész dodecylbenzolszulfonsóval, 8 tömegrész zsíralkohol-poli-glikol-éterrel, 2 tömegrész fenol-karbamidformaldehid kondenzátum nátrium-sóval és 68 tömegrész paraffin-jellegű kőolajszármazékkal. Így stabil olajos diszperziót kapunk.

A herbicid szerek, illetve a hatóanyagok alkalmazása történhet a növények kikelése előtt vagy kikelése után. Amennyiben a hatóanyag egyes kultúrnövényeket is károsít, úgy alkalmazhatjuk a szelektív kijuttatási eljárások valamelyikét, amelynek során a permetezőgépet úgy vezettük, hogy a gyomirtó szer az érzékeny kultúrnövény leveleit a lehető legkevesbé érje, de borítsa el az alatta kikelt gyomnövények leveleit és a talaj felületét (post-directed, lax-by).

Az alkalmazott hatóanyag mennyisége függ a gyomirtás céljától, az évszaktól, a célnövény fajtától és fejlődési állapotától, de általában 0,001 és 3 kg/ha, előnyösen 0,01 és 1 kg hatóanyag/ha között van.

Az alkalmazási módok sokoldalúságára való tekintettel a találmány szerinti vegyületek, illetve az azokat

tartalmazó készítmények a kultúrnövények széles körében alkalmazhatók a nemkívánatos növények növekedésének gátlására. Példaként megemlíjtük a következő kultúrnövényeket:

Latin név	Magyar név
Allium cepa	vöröshagyma
Ananas comosus	ananász
Arachis hypogaea	földimogyoró
Asparagus officinalis	spárga
Beta vulgaris spp. altissima	cukorrépa
Beta vulgaris spp. rapa	takarmányrépa
Brassica napus var. napus	repce
Brassica napus var. napobrassica	karórépa
Camellia sinensis	teacserje
Carthamus tinctorius	kerti pórsáfrány
Carya illinoensis	hikoridió
Citrus limon	citrom
Citrus sinensis	narancs
Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica)	kávécserje
Cucumis sativus	uborka
Cynodon dactylon	csillagpázsit
Daucus carota	sárgarépa
Elaeis guineensis	olajpálma
Fragaria vesca	szamóca
Glycine max	szója
Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium)	gyapotcserje
Helianthus annuus	napraforgó
Hevea brasiliensis	kaucsukfa
Hordeum vulgare	árpa
Humulus lupulus	komló
Ipomoea batatas	édesburgonya
Juglans regia	dió
Lens culinaris	lencse
Linum usitatissimum	len
Lycopersicon lycopersicum	paradicsom
Malus spp.	alma
Manihot esculenta	manióka
Medicago sativa	lucerna
Musa spp.	banán
Nicotiana tabacum (N. rustica)	dohány

Latin név	Magyar név
Olea europaea	olajfa
Oryza sativa	rizs
Phaseolus lunatus	holdbab
Phaseolus vulgaris	veteménybab
Picea abies	lucfenyő
Pinus spp.	fenyőfélék
Pisum sativum	veteményborsó
Prunus avium	cseresznye
Prunus persica	őszibarack
Pyrus communis	birs
Ribes silvestre	ribiszke
Ricinus communis	ricinus
Saccharum officinarum	cukornád
Secale cereale	rozs
Solanum tuberosum	burgonya
Sorghum bicolor (S. vulgare)	seprőcirok
Theobroma cacao	kakaócserje
Trifolium pratense	vöröshere
Triticum aestivum	búza
Triticum durum	dúrumbúza
Vicia faba	lóbab
Vitis vinifera	szőlő
Zea mays	kukorica

A hatásspektrum szélesítése és hatásfokozás céljából az (I) általános képletű sztirolszármazékok más herbicidek vagy növekedésszabályozó hatóanyagcsoportok számos képviselőjével keverve és együtt alkalmazhatók. A keverékben alkalmazható hatóanyagokra példaként említhetjük a diazinokat, a 4H-3,1-benzoxazin-származékokat, a benzo-tia-diazinokat, a 2,6-dinitro-anilint, az N-fenil-karbamátokat, tiolkarbamátokat, halogénezett karbonsavakat, a triazinokat, amidokat, a karbamidszármazékokat, a difenil-éter-származékokat, a triazin-, uracil- és benzo-furán származékokat, a ciklohexán-1,3-dion-származékokat, a kinolinkarbonsav-származékokat, a szulfonil-karbamid-származékokat, az aril-oxi- és heteroaril-oxi-fenoxi-propionsav-származékokat, valamint a fentiek sóit, észtereit, amidjait és másokat.

Hasznos lehet ezenkívül az új (I) általános képletű vegyületeket önmagukban vagy más herbicidekkel kombinálva további növényvédő szerekkel, így például kártevők vagy fitopatogén gombák, illetve baktériumok ellen használatos szerekkel keverve együtt alkalmazni. Érdekes továbbá elegyíthetőségük olyan ásványi sóoldatokkal, amelyek tápanyag- és nyomelem-hiány megszüntetése céljából alkalmazunk. Adagolhatunk hozzájuk nem fitotoxikus olajokat és olajkoncentrátumokat is.

Példák az előállításra

1. példa

N-[3-(2-Acetil-2-klór-vinil)-4-klór-fenil]-dimetil-maleinimid

5 (01. számmal jelzett vegyület)

12,3 g (35 mmol) (acetil-klór-metil)-trifenil-foszforán 70 ml etanollal készített oldatához szobahőmérsékleten 2,1 g (8 mmol) N-(3-formil-4-klór-fenil)-dimetil-maleinimidet adunk.

10 Körülbelül 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten végzett 4 órás keverés után a reakcióelegyet –10 °C-ra hűtjük, majd a kivált szilárd anyagot leszűrjük, kevés hideg etanollal mossuk és vákuumban 40 °C-on szárítjuk. Kitermelés 89%. Olvadáspont 173–179 °C.

15

2. példa

N-[5-(2-Acetil-2-klór-vinil)-2-fluor-4-klór-fenil]-4,5,6,7-tetrahydroftálimid

(02. számmal jelzett vegyület)

20 12,3 g (35 mmol) (acetil-klór-metilén)-trifenil-foszforán 70 ml etanollal készített oldatához 2,15 g (7 mmol) N-(2-fluor-5-formil-4-klór-fenil)-4,5,6,7-tetrahydroftálimidet adunk. A reakcióelegyet körülbelül 20 °C hőmérsékleten 1 órán át keverjük, majd –10 °C-ra való hűtés után szűrjük, és a szilárd anyagot kevés hideg etanollal mossuk. Az anyalúg betöményítésével további mennyiségeket lehet a szilárd anyagból izolálni. A nyers terméket vákuumban 40 °C-on szárítjuk. Kitermelés 67%. Olvadáspont 141–142,5 °C.

25

3. példa

N-[5-(2-Acetil-2-klór-vinil)-2,4-difluor-fenil]-4,5,6,7-tetrahydroftálimid

(03. számmal jelzett vegyület)

35 12,3 g (35 mmol) (acetil-klór-metilén) trifenil-foszforán 70 ml etanollal készített oldatához 2,3 g (8 mmol) N-(2,4-difluor-5-formil-fenil)-4,5,6,7-tetrahydroftálimidet adunk. A reakcióelegyet körülbelül 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten 1 órán át keverjük, majd –10 °C-ra hűtjük, szűrjük és a szilárd anyagot kevés hideg etanollal mossuk. A maradékot vákuumban 35 °C-on szárítjuk. Kitermelés 82%. Olvadáspont 170–172 °C.

40

4. példa

N-[5-(2-Ciano-2-klór-vinil)-2,4-difluor-fenil]-4,5,6,7-tetrahydroftálimid

(04. számmal jelzett vegyület)

50 8,7 g (26 mmol) (klór-ciano-metilén)-trifenil-foszforán 20 ml metanollal készített oldatához 2,3 g (8 mmol) N-(2,4-difluor-5-formil-fenil)-4,5,6,7-tetrahydroftálimidet adunk. A reakcióelegyet körülbelül 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten 3 órán át keverjük, majd lehűtjük –10 °C-ra, szűrjük, és kevés hideg metanollal mossuk. Az anyalúg betöményítésével további mennyiségeket lehet izolálni a szilárd anyagból. A nyers terméket vákuumban 40 °C-on szárítjuk. Kitermelés 40%. Olvadáspont 140,5–142 °C.

55

A 2–4. példákhoz hasonlóan, a kiindulási vegyületek megfelelő megváltoztatásával állítjuk elő a 6. táblázatban felsorolt (I) általános képletű sztirolszármazékokat.

60

6. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyek képletében A jelentés (A₂) képletű csoport,

Szám	R ¹	R ²	R ³	R ⁴ Op.	Op. [°C]
05	H	Cl	H	CN	167-169
06	H	Cl	CH ₃	CN	112-113
07	H	Cl	CH(CH ₃) ₂	CN	161-162
08	H	Cl	Cl	CN	olaj
09	H	Cl	Br	CN	olaj
10	F	Cl	H	CN	olaj
11	F	Cl	Cl	CN	olaj
12	H	Cl	Cl	CO-CH ₃	olaj
13	H	Cl	Br	CO-CH ₃	126,5-128
14	H	Cl	Br	CO-C ₂ H ₅	116-118

5. példa

N-[3-(2-Ciano-2-klór-vinil)-4-klór-fenil]-dimetil-maleinimid

(15. számmal jelzett vegyület)

8,4 g (25 mmol) (ciano-klór-metilén)-trifenil-fosforán 40 ml metanollal készített oldatához 2,6 g (10 mmol) N-(3-formil-4-klór-fenil)-dimetil-maleinimidet adunk. A reakcióelegyet körülbelül 20 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten 4 órán át keverjük, majd -10 °C-ra hűtjük. Ezután a szilárd anyagot leszűrjük, kevés hideg metanollal mossuk. A maradékot vákuumban 30 °C-on szárítjuk. Kitermelés 69%. Olvadáspont 139-140,5 °C.

Az 5. példához hasonló módon állítjuk elő a 7. táblázatban felsorolt vegyületeket.

7. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R¹ és R³ jelentése hidrogénatom és R² jelentése klóratom

A	R ⁴ Op.	Op. [°C]
(A ₃)	CN	101-103
(A ₄)	CN	200-202
(A ₄)	CO-CH ₃	95-99

Alkalmazási példák

Az (I) általános képletű sztirolszármazékok gyomirtó hatása üvegházi kísérletekkel mutatható ki:

A termesztéshez szubsztrátumként körülbelül 3% humusztartalmú agyagos homokot tartalmazó műanyag edényeket használunk. A kísérleti növények magjait fajták szerint különválasztva vetjük el.

A növények kikéltése előtti kezelés esetében a vízben szuszpendált vagy emulgeált hatóanyagokat közvetlenül a vetés után finoman elosztó fúvóka segítségével juttatjuk a talajra. Az edényeket enyhén megöntözzük, hogy a csírázást és a növekedést elősegítsük, majd átlátszó műanyag fedővel fedjük, amíg a növények kifejlődnek. Az edényeknek ez a lefedése a kísérleti növények egyenletes csírázását biztosítja, amennyiben azt a hatóanyagok nem akadályozzák.

A kikéltés utáni kezelés céljából a kísérleti növényeket a növekedési forma szerint csak 3-15 cm-es növekedési magasságnál kezeljük a vízben szuszpendált vagy emulgeált hatóanyagokkal. A kikéltés utáni kezelésnél felhasznált mennyiség 0,03 kg hatóanyag/hektár.

A növényeket fajták szerint 10 °C és 25 °C, illetve 20 °C és 35 °C közötti hőmérsékleten tartjuk. A kísérleti időszak 2-4 hétig tart. Ez alatt az idő alatt a növényeket gondozzuk, és az egyes kezelésekre adott reakciójukat kiértékeljük. A kiértékelés 0-tól 100-ig terjedő skálán történik. Ezen a 100 azt jelenti, hogy nem következett be a növények kikéltése, azaz legalábbis a föld feletti részek teljesen elpusztultak, és 0 azt jelenti, hogy nem volt semmi károsodás, vagyis normális növekedési folyamat zajlott le.

Az üvegházi kísérletek során a következő növényfajtákat alkalmazzuk:

Latin név	Magyar név
Abuliton theophrasti	selyemmályva
Amaranthus retroflexus	szőrös disznóparéj
Oryza sativa	rizs
Solanum nigrum	fekete csucsor
Ipomoea subsp. speciosa	hajnalkafélék
Triticum aestivum	tavaszi búza

0,03 és 0,015 kg hatóanyag/ha anyagsűrűségnek a kikéltés utáni alkalmazása esetén a 2. példa szerinti vegyülettel (02.) a nemkívánatos kétszikű növények növekedése nagyon jól gátolható. A 02. számmal jelzett vegyületet ugyanakkor jól elviseli a tavaszi búza és rizs kultúrnövény (1. 8. és 9. táblázatok).

8. táblázat

A 02. számú hatóanyag széleslevelű gyomokat irtó hatása búzában kikéltés utáni kezelés esetén (növényházi vizsgálat)

Adag (kg/ha)	Haszonnövény tavaszi búza	Vizsgált növények károsodása (%) Gyomnövények		
		Amaranthus retro.	Ipomoea subsp.	Solanum nig.
0,03	10	100	96	100
0,015	0	86	96	100

9. táblázat

A 12. számú hatóanyag gyomirtó hatása 3,0 kg/ha adagban (növényházi vizsgálat)

Gyomnövények	Károsodás (%)	Kezelési időszak
Bromus subsp. speciosa	98	kikéltés után
Echinochloa crus-galli	98	kikéltés után
Echinochloa crus-galli	80	kikéltés előtt
Viola subsp. speciosa	100	kikéltés után

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Herbicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,01–95 tömeg% (I) általános képletű sztirol-származékot – a képletben

R^1 jelentése hidrogén- vagy halogénatom,

R^2 jelentése halogénatom,

R^3 jelentése hidrogén- vagy halogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R^4 jelentése cianocsoport vagy (1–6 szénatomos alkil)-karbonil-csoport és

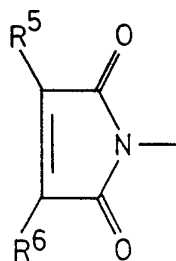
A jelentése (A_1) általános képletű csoport, amelyben R^5 és R^6 jelentése metil- vagy etilcsoport, vagy A jelentése (A_2), (A_3) vagy (A_4) képletű csoport,

azzal a feltétellel, hogy R^4 jelentése (1–6 szénatomos alkil)-karbonil-csoport, ha R^1 hidrogénatomot és egyidejűleg A (A_2) képletű csoportot jelent – vagy mező-

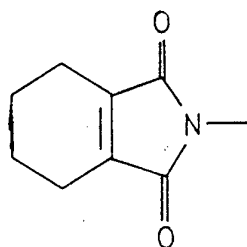
gazdaságilag hasznosítható sóját tartalmazza a szokásos segédanyagokkal együtt.

2. Eljárás (I) általános képletű sztirol-származékok – a képletben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és A az 1. igénypontban megadottak – és mezőgazdaságilag hasznosítható sóik előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képletű benzaldehid-származékot egy (III) általános képletű foszforán-származékkal – a képletben Ar jelentése arilcsoport – reagáltatunk, majd a kapott vegyület kívánt esetben mezőgazdaságilag hasznosítható sójává átalakítjuk.

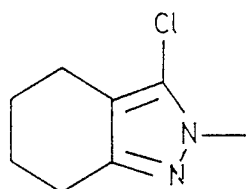
3. Eljárás gyomnövények elleni védekezésre, *azzal jellemezve*, hogy a növényeket és/vagy életterületet legalább 0,001 kg/ha mennyiségű (I) általános képletű sztirol-származékot vagy mezőgazdaságilag hasznosítható sóját tartalmazó készítménnyel kezeljük.



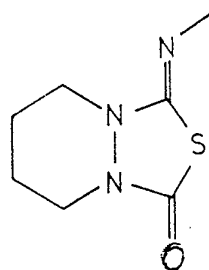
(A₁)



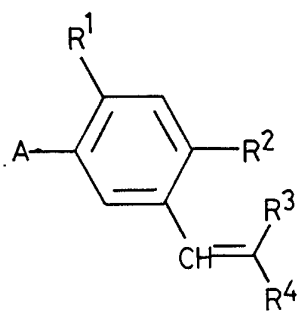
(A₂)



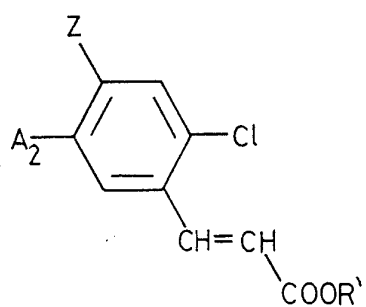
(A₃)



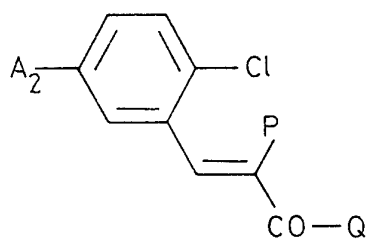
(A₄)



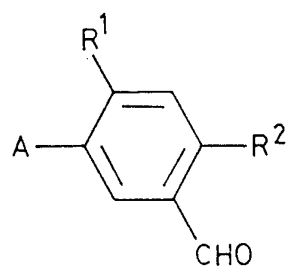
(I)



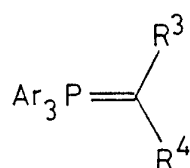
(I')



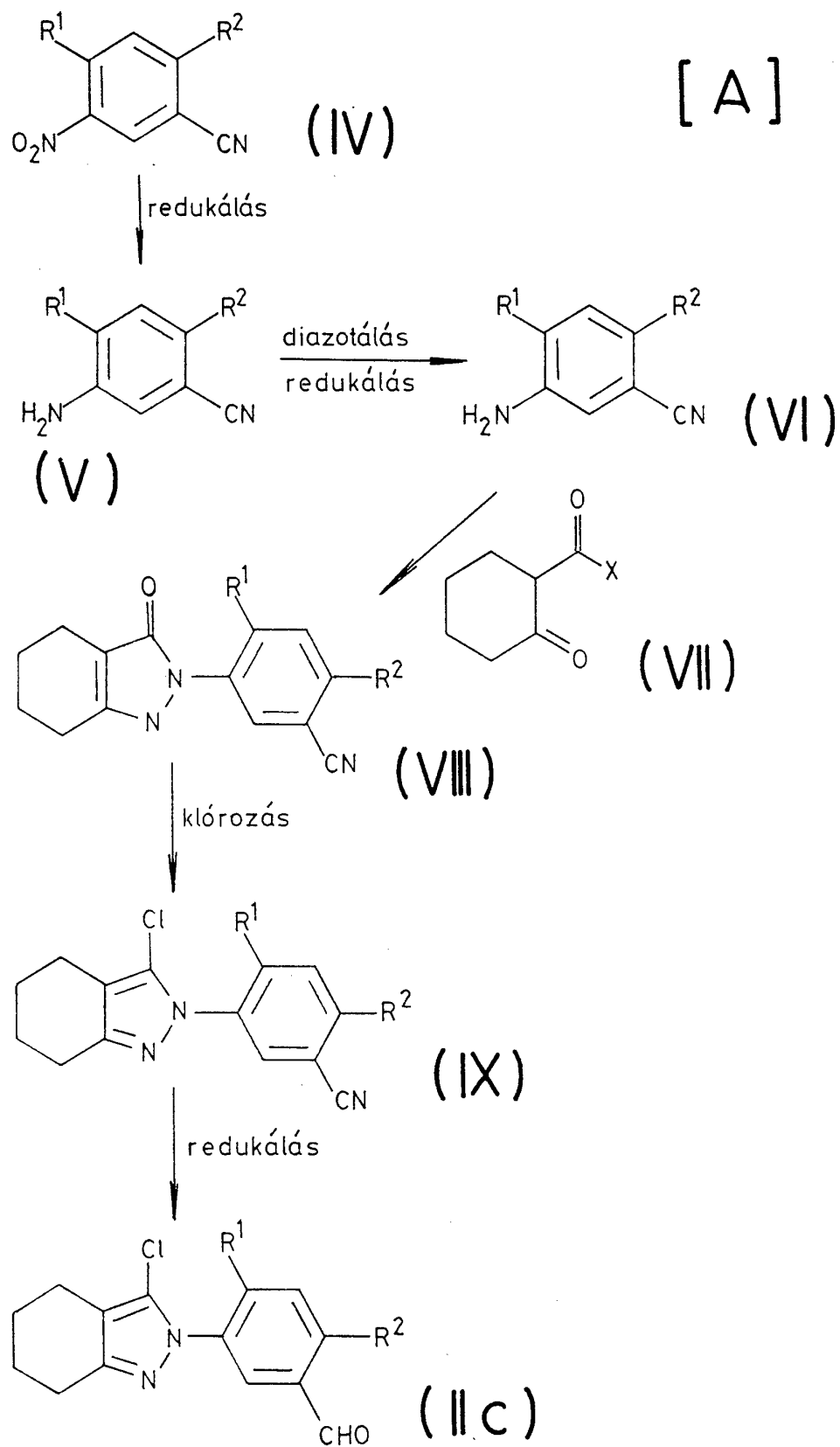
(II')

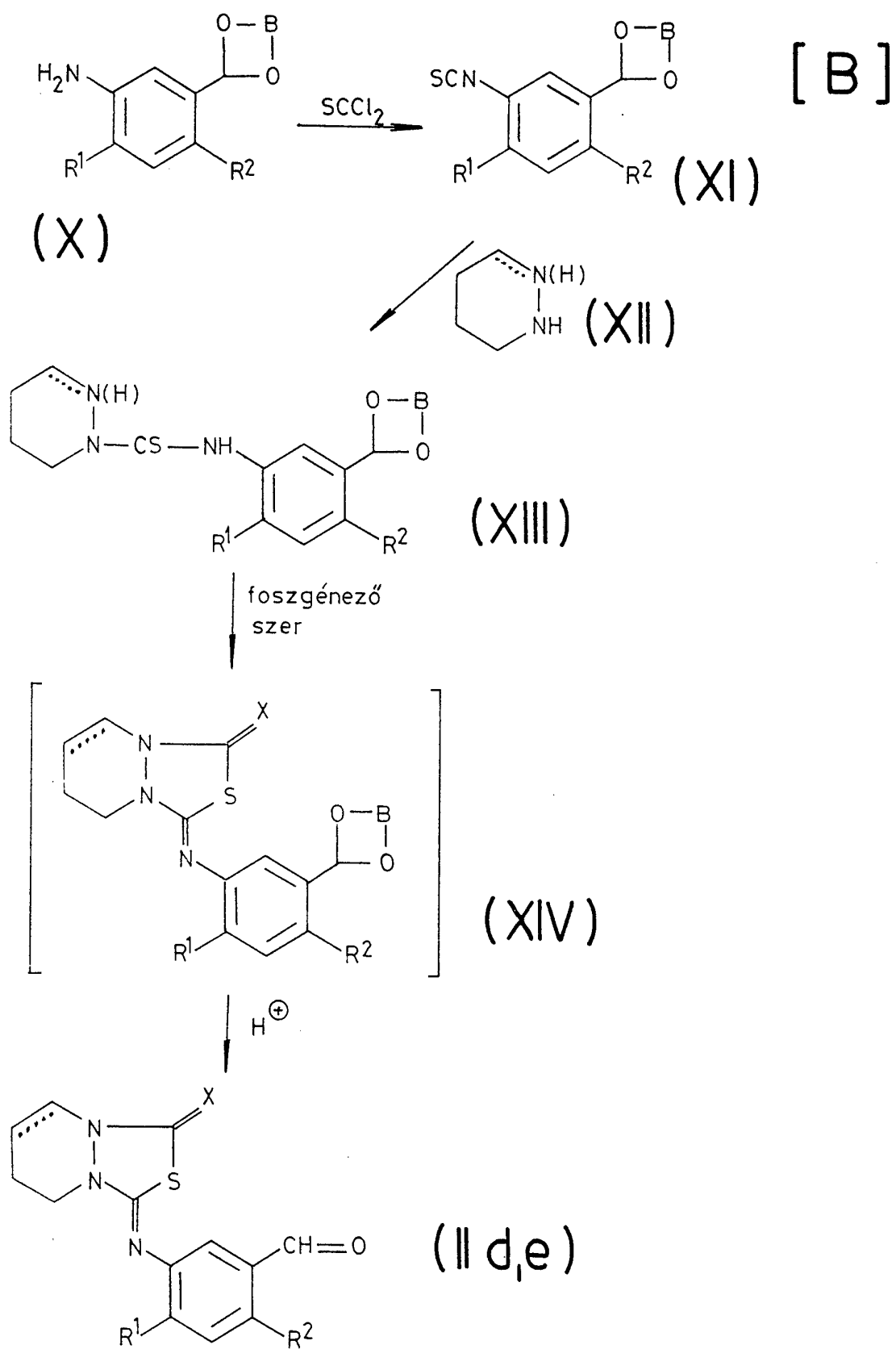


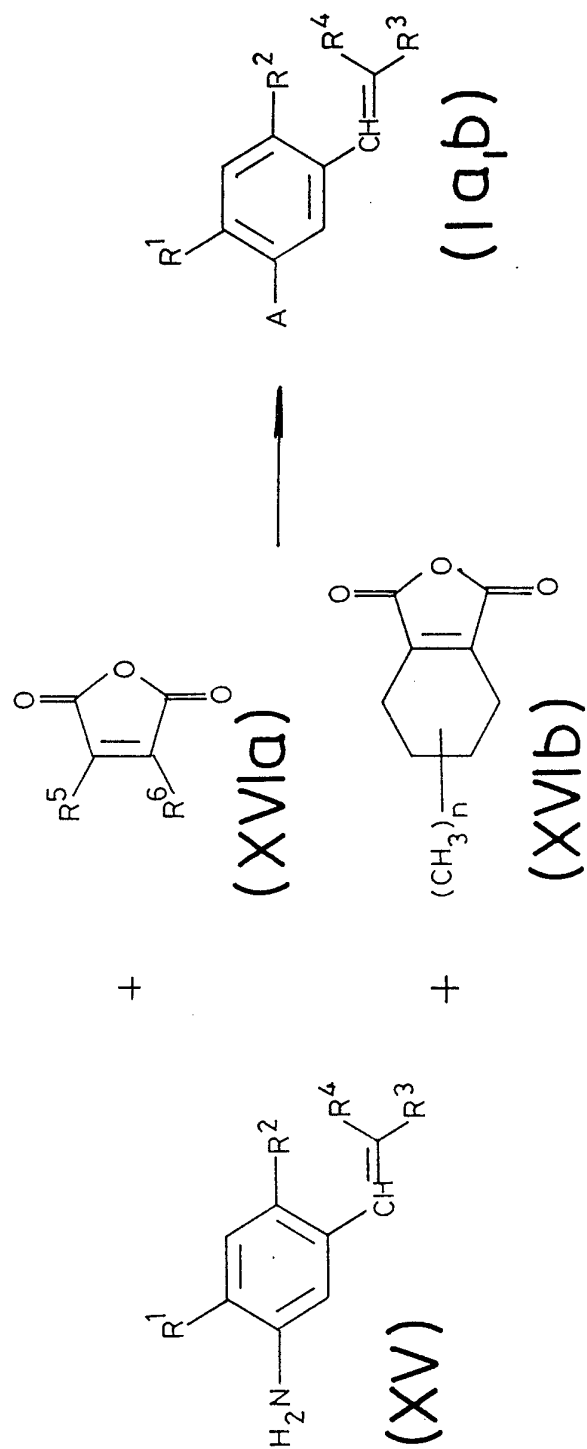
(II)



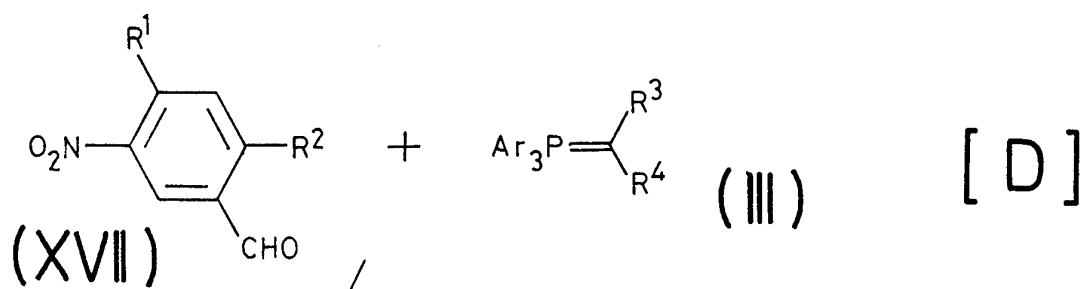
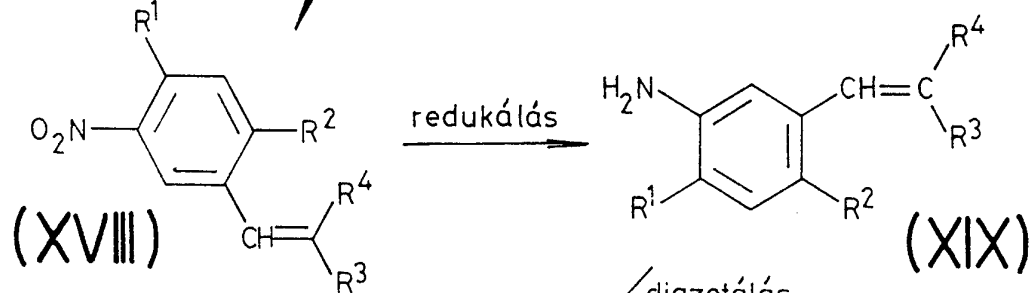
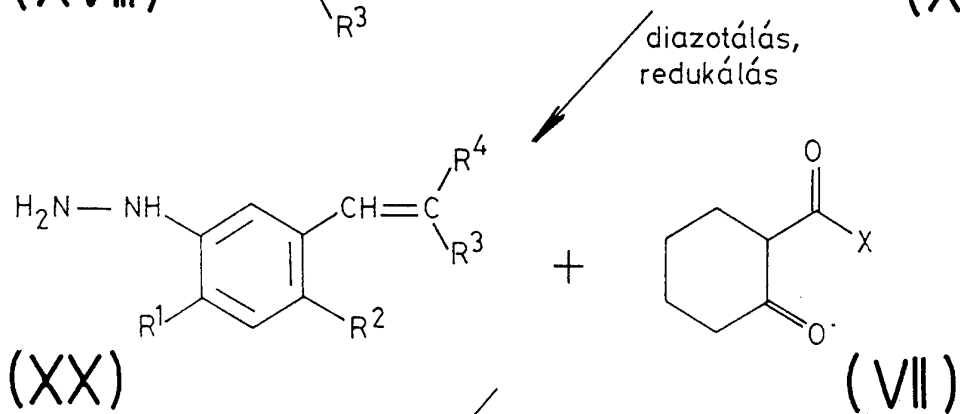
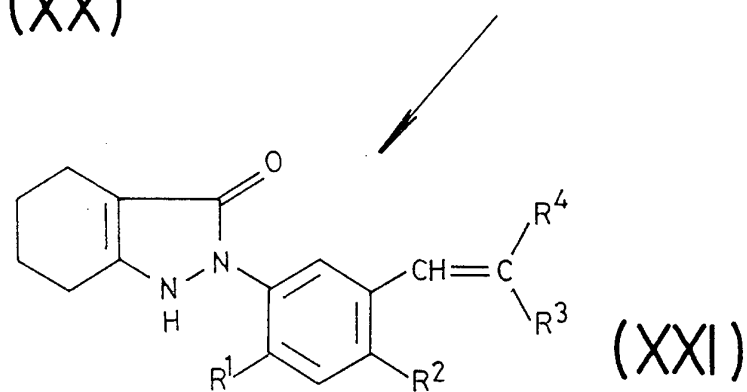
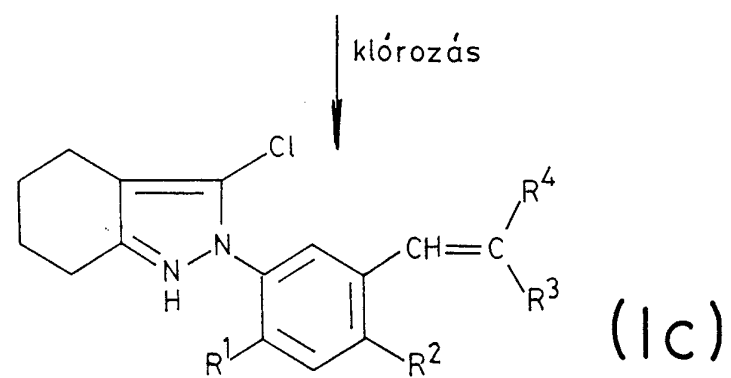
(III)

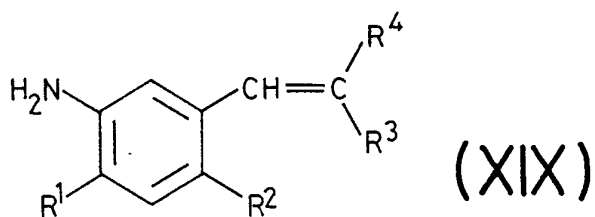






[C]





[E]

