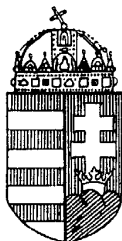


HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMANYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(33) DE

(32) 1987.05.02. 1988.01.23.

(31) P 37 14 709.9, P 38 01 919.1

(21) 2241/88

(11) Lajstromszám:

201 313 B

(51) Int Cl^5

C 07 D 233/68

C 07 D 233/60

A01 N 43/50

(41) (42) Közzététel napja: 1989.11.28.

(45) Megadás meghírdetésének dátuma

a Szabadalmi Közlönyben: 1990.10.28. SZKV 90/10.

(72) Feltalálók:

dr. Bürstinghaus, Rainer, Telgte
dr. Neubauer, Hans-Jürgen, Mannheim
dr. Hofmeister, Peter, Neustadt
dr. Künast, Christoph, Otterstadt
dr. Leyendecker, Joachim, Mannheim
dr. Kardorff, Uwe, Frankenthal (DE)

(73) Szabadalmas:

BASF AG Ludwigshafen/Rhein (DE)

(54) N-SZUBSZTITUÁLT AZOLOKAT TARTALMAZÓ INSZEKTICID KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS N-SZUBSZTITUÁLT AZOLOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti inszekticid készítmények hatóanyagként 0,1–95 tömeg%-ban olyan (I) általános képletű N-szubsztituált azolt tartalmazznak, amelynek képletében

R^1 jelentése hidrogén- vagy halogénatom, alkil-,
alkoxi-, trihalogén-alkil- vagy nitrocsoport;

R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom,

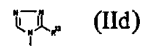
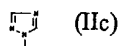
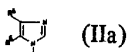
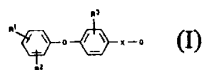
Q jelentése (IIa), (IIb), (IIc), (IId) vagy (IIe)
általános képletű azolcsoport, amelyekben

R⁵ és R⁶ jelentése hidrogén- vagy halogénatom, vagy alkilcsoport,

R^7 alkilcsoport,
 R^9 hidrogénatom vagy alkilcsoport,
 R^{13} halogénatom és

X jelentése metilénecsoport vagy $-O(CH_2)_n-$ általános képletű csoport – amelyben n értéke 1, 2 vagy 3 – amennyiben Q jelentése (IIa) általános képletű azolcsoport, vagy $-OCH_2-$ képletű csoport, amennyiben Q jelentése (IIb), (IIc), (IId) vagy (IIf) általános képletű azolcsoport.

A találmányhoz tartozik az (I) általános képletű vegyületek előállítása is.



(IIb)

(Ile)

A leírás terjedelme: 14 oldal, 6 ábra

HU 201 313 B

A találmány tárgya hatóanyagként az (I) általános képletű N-szubsztituált azolókat tartalmazó inszekticid készítmények és eljárás az (I) általános képletű N-szubsztituált azolok előállítására.

Az (I) általános képletben

R^1 jelentése hidrogén- vagy halogénatom, 1–8 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos trihalogén-alkil- vagy nitrocsoporth;

R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom,

Q jelentése (IIa), (IIb), (IIc), (IId) vagy (IIE) általános képletű azolcsoport, amelyekben

R^5 és R^6 jelentése hidrogén- vagy halogénatom, vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R^7 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R^9 hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R^{13} halogénatom és

X jelentése metilénecsoporth vagy $-O(CH_2)_n-$ általános képletű csoport – amelyben n értéke 1, 2 vagy 3 – amennyiben Q jelentése (IIa) általános képletű azolcsoport, vagy $-OCH_2-$ képletű csoport, amennyiben Q jelentése (IIb), (IIc), (IId) vagy (IIE) általános képletű azolcsoport.

A 132 606 és 186 190 számú európai szabadalmi leírásokból, valamint a 61 17 569 számú japán szabadalmi leírásból ismeretesek inszekticid és akaricid hatású N-szubsztituált benzimidazolok.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű új vegyületek kiválóan alkalmasak rovarirtószerek hatóanyagaiként.

Az (I) általános képletű vegyületeket az alábbi a), b), c₁) és c₂) eljárásokkal állíthatjuk elő; mindegyik eljárásban Z jelentése lehasadó csoport, mint például szulfonsavcsoport – előnyösen metánszulfonil-, trifluor-metán-szulfonil- vagy p-toluolszulfonil-csoport – vagy halogénatom – előnyösen klór- vagy brómatom, legelőnyösebben klóratom –, R^1 , R^2 , R^3 , W, R^5 , R^6 , R^7 , R^9 , R^{13} és X jelentése a fenti.

a) eljárás: olyan, az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körébe tartozó (Ia) általános képletű vegyületek előállítására, amelyeknek képletében X jelentése metilénecsoporth, (III) általános képletű p-fenoxi-benzil-származékot (IV) általános képlet imidazol anionjával reagáltatunk az (A) reakcióvázlat szerint.

A (III) általános képletű p-fenoxi-benzil-származékok részben az irodalomból ismeretesek (például az 1 140 748 számú nagy-britanniai, a 24 18 572 számú NSZK-beli és a 132 606 számú európai szabadalmi leírásokból), vagy önmagukban ismert módszerekkel előállíthatók.

A (IV) általános képlet imidazolok anionjai az irodalomból ismert, illetve a kereskedelembe kapható (IVa) általános képletű imidazolokból szokásos módszerekkel állíthatók elő megfelelő sóik, úgymint kálium- vagy nátriumsók alakjában.

Az X helyén metilénecsoporthot tartalmazó (Ia) általános képletű vegyületet úgy is előállíthatjuk, hogy (III) általános képletű vegyületet (IVa) általános képletű imidazollal reagáltatunk bázis jelenlétében. Általában a bázisnak legalább 1 egyenértéknyi mennyiségét adjuk a (III) és/vagy (IVa) általános képletű vegyülethez, de a bázist feleslegben is

alkalmazhatjuk, vagy adott esetben oldószerként is használhatjuk. Bázisként használhatunk például alkálifém-alkoholátot, úgymint nátrium-metilátot, nátrium-etilátot vagy kálium-t-butilátot; alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidridet, úgymint nátrium-, kálium- vagy kalcium-hidridet; alkálifém-karbonátot, úgymint nátrium- vagy kálium-karbonátot; alifás amint, úgymint dimetil-, trietil- vagy diizopropil-amint; heterociklusos amint, úgymint piperidint, piperazint vagy pirrolifint; aromás amint, úgymint piridint vagy pirrolt; és adott esetben alkil-lítium-vegyületet is, mint például n-butil-lítiumot.

b) eljárás: olyan, az (I) általános képletű vegyületek szűkebb körébe tartozó (Ia) általános képletű vegyületek előállítására, amelyeknek képletében X jelentése $-O(CH_2)_m-$ általános képletű csoport – amelyben m jelentése 2 vagy 3 –, (V) általános képletű p-fenoxi-fenoxi-származékot – m jelentése 2 vagy 3 – (IV) általános képletű imidazol anionjával reagáltatunk a (B) reakcióvázlat szerint.

c₁ eljárás: olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyeknek képletében X jelentése p-fenoxi-fenol-származékot (VII) általános képletű N-metil-azol-származékkal reagáltatunk bázis jelenlétében -20°C és 250°C , előnyösen 20°C és 120°C közötti hőmérsékleten, a (C) reakcióvázlat szerint.

A (VI) általános képletű p-fenoxi-fenol-származékok egy része Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie című könyve [VI. kötet, 3, 585. oldalról /Thieme Verlag, (1965)] alapján ismert, illetve a vegyületek az ott leírt módszerekkel előállíthatók.

A (VII) általános képletű N-metil-azol-származékok egy része ismert a Heterocycles, 24, 2233 (1986) alapján, illetve a vegyületek az ott leírt módszerrel a (D) reakcióvázlat szerint előállíthatók.

c₂ eljárás: olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyeknek képletében X jelentése $-OCH_2-$ képletű csoport, (VIII) általános képletű fenolátaniont (VII) általános képletű N-metil-azol-származékkal reagáltatunk -20°C és 120°C , előnyösen -20°C és 80°C közötti hőmérsékleten az (E) reakcióvázlat szerint.

A (VIII) általános képletű p-fenoxi-fenolát-anionok fémsók, úgymint kálium- vagy nátriumsók alakjában ismertek, vagy p-fenoxi-fenolokból könnyen hozzáférhető fémtartalmú reagensekkel, úgymint nátrium-metiláttal, nátrium-etiláttal, kálium-t-butiláttal, nátrium- vagy kálium-hidriddel vagy butil-lítiummal reagáltatva előállíthatók.

Az a), b), c₁) és c₂) eljárásokban a fémsó anionjával végzett reagáltatást célszerűen oldószerben vagy hígítószerben hajtjuk végre. Ehhez alkalmazhatunk például alifás szénhidrogéneket, úgymint n-pentánt, n-hexánt, hexánizomerek keverékét, petrolétert, ciklohexánt, heptánt; vagy aromás szénhidrogéneket, úgymint benzolt, toluolt, xilolokat vagy ezek izomerjeinek keverékeit, vagy benzint; vagy klórozott szénhidrogéneket, úgymint metilénkloridot, kloroformot, szén-tetrakloridot, 1,2-diklór-metánt; vagy klórozott aromás vegyületeket, úgymint klór-benzolt, 1-klór-naftalint; étereket,

úgy mint dietil-étert, di(n-butil)-étert, metil-t-butil-étert, tetrahidrofuránt, dioxánt; vagy ketonokat, úgy mint acetont, metil-etil-ketont vagy metil-izopropil-ketont; nitrileket, úgy mint acetonitrilt, vagy propionitrilt; aprotikus dipoláris oldószereket, úgy mint dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot vagy piridint. Oldó- vagy hígítószerként alkalmazhatjuk ezeknek az anyagoknak a keverékeit is.

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületek fenti előállítási eljárásai során a kiindulási anyagokat általában sztöchiometrikus arányban alkalmazzuk. Egyes esetekben azonban előnyös lehet egyik vagy másik anyag feleslegben való alkalmazása.

A reakció általában -30 °C-nál magasabb hőmérsékleten kielégítő sebességgel zajlik le. A 100 °C-ot általában nem kell túllépni. Mivel egyes esetekben a reakció hőfejlődéssel jár, előnyös lehet hűtési lehetőség biztosítása.

A reakciókeveréket szokásos módon dolgozzuk fel, például vízzel elegyítve, a fázisokat elválasztva és oszlopkromatografálva. Az új, (I) általános képletű vegyületek egy része szintelen vagy enyhén barnás, viszkózus olaj alakjában képződik, amely csökkentett nyomáson hosszabb ideig kissé növelt hőmérsékletre melegítve ("kidesztillálás") az utolsó illó alkotórészeketől is megszabadítható és így tisztítható. Ha az (I) általános képletű vegyületet kristályos formában kapjuk, ezt átkristályosítással tisztíthatjuk.

Az (I) általános képletben előforduló helyettesítők jelentése például a következő:

- R^1 jelentése hidrogénatom; halogénatom – előnyösen fluor-, klór- vagy brómatom, különösen előnyösen meta-helyzetű fluor- vagy klóratom –; 1-4 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport – előnyösen 1-6 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, különösen előnyösen meta-helyzetű 1-4 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, így meta-helyzetű metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, izobutil-, szek-butil- vagy t-butil-csoport –; 1-6 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú alkoxycsoport – előnyösen 1-4 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkoxycsoport, különösen előnyösen meta-helyzetű 1-2 szénatomos alkoxycsoport, így meta-helyzetű metoxi- vagy etoxycsoport –; 1-4 szénatomos, egyenes vagy elágazó szénláncú trihalogén-alkil-csoport – előnyösen 1-2 szénatomos trifluor- vagy triklór-alkil-csoport, különösen előnyösen meta-helyzetű trifluor-metil- vagy triklór-metil-csoport –; vagy nitrocsoporthoz;

- X jelentése metilén-csoport vagy -OCH₂-, -O(CH₂)₂-, -O(CH₂)₃- képletű csoport.

A legtöbb eddig ismert hatóanyaggal szemben, amelyek kártevőket kontaktméregként vagy elfogyasztva irtják, bénítják vagy riasztják, a találmány szerinti (I) általános képletű vegyületek többsége az állati szervezet fejlődését megzavarva hat. A rovaroknál például az imágóvá alakulást, a fejlődőképes peték lerakását és a lerakott normális peték fejlődését zavarják meg, és ezáltal megszakítják a generációk egymásutánját. Gerincesek számára a találmány szerinti vegyületek gyakorlatilag ártalmatlanok. Ezen felül a legtöbb találmány szerinti

(I) általános képletű vegyület könnyen lebomlik olyan anyagokká, amelyek a természetes környezetben előfordulnak és amelyeket a mikroorganizmusok könnyen tovább bontanak.

Az (I) általános képletű N-szubsztituált azolok alkalmasak a rovarok, pókszabásúak és nematódák osztályába tartozó kártevők irtására; kártevőirtószerként alkalmazhatók a növényvédelemben, valamint a higiéniaiban, a raktári készletvédelemben és az állatorvosi területen.

A rovarkártevők közé tartoznak a lepkék (Lepidoptera) rendjéből például a *Plutella maculipennis*, a *Leucoptera coffeella*, a *Hyponomeuta malinellus*, az *Argyresthia conjugella*, a *Sitotroga cerealella*, a *Phthorimaea operculella*, a *Capua reticulana*, a *Sparganothis pilleriana*, a *Cacoccia murina*, a *Tortrix viridana*, a *Clysia ambiguella*, az *Evetria buoliana*, a *Polychrosis botrana*, a *Cydia pomonella*, a *Laspeyresia molesta*, a *Laspeyresia funebrana*, az *Ostrinia nubilalis*, a *Loxostege sticticalis*, az *Ephestia kuehniella*, a *Chilo suppressalis*, a *Galleria mellonella*, a *Malacosoma neutria*, a *Dendrolimus pini*, a *Thaumatopea ptyocampa*, a *Phalera bucephala*, a *Cheimatobia brumata*, a *Hibernia defoliaria*, a *Bupalus piniarius*, a *Hyphantria cunea*, az *Agrotis segetum*, az *Agrotis ypsilon*, a *Barathra brassicae*, a *Cirphis unipuncta*, a *Prodenia litura*, a *Laphygma exigua*, a *Panolus flammea*, az *Earias insulana*, a *Plusia gamma*, az *Alabama argillacea*, a *Lymantria dispar*, a *Lymantria monacha*, a *Pieris brassicae*, az *Aporia crataegi*; a bogarak (Coleoptera) rendjéből például a *Blitophaga undata*, a *Melanotus communis*, a *Limonius caluformicus*, az *Agriotes lineatus*, az *Agriotes obscurus*, az *Agrilus sinuatus*, a *Meligethes aeneus*, az *Atomaria linearis*, az *Epilachna varivestis*, a *Phyllopertha horticola*, a *Popillia japonica*, a *Melolontha melolontha*, a *Melolontha hippocastani*, az *Amphimallus solstitialis*, a *Crioceris asparagi*, a *Lema melanopus*, a *Leptinotarsa decemlineata*, a *Phaedon cochleariae*, a *Phyllotreta nemorum*, a *Chaetocnema tibialis*, a *Phylloides chrysocephala*, a *Diabrotica 12-punctata*, a *Cassida nebulosa*, a *Bruchus lentis*, a *Bruchus rufimanus*, a *Bruchus pisorum*, a *Sitona lineatus*, az *Ortiorrhynchus sulcatus*, az *Otiorrhynchus ovatus*, a *Hylobius abietis*, a *Byctiscus betulae*, az *Anthonomus pomorum*, az *Anthonomus grandis*, a *Ceuthorrhynchus assimilis*, a *Ceuthorrhynchus napi*, a *Sitophilus granaria*, az *Anisandrus dispar*, az *Ips typographus*, a *Blastophagus piniperda*; a kétszárnyúak (Diptera) rendjéből például a *Lycoria pectoralis*, a *Mayetiola destructor*, a *Basineura brassicae*, a *Contarinia tritici*, a *Haplodiplosis equestris*, a *Tipula paludosa*, a *Tipula oleracea*, a *Dacus cucurbitae*, a *Dacus oleae*, a *Ceratitis capitata*, a *Rhagoletis cerasi*, a *Rhagoletis pomonella*, az *Anastrepha ludens*, az *Oscinella frit*, a *Phorbia coarctata*, a *Phorbia antiqua*, a *Phorbia brassicae*, a *Pegmomya hysocyami*, az *Anopheles mucalipennis*, a *Culex pipiens*, az *Aedes aegypti*, az *Aedes vexans*, a *Tabanus bovinus*, a *Tipula paludosa*, a *Musca domestica*, a *Fannia canicularis*, a *Muscina stabulans*, a *Glossina morsitans*, az *Oestrus ovis*, a *Chrysomya macellaria*, a *Chrysomya hominivorax*, a *Lucilia cuprina*, a *Lucilia sericata*, a *Hypoderma lineata*; a

hátyásszárnyúak (Hymenoptera) rendjéből például az *Athalia rose*, a *Hoplocampa minuta*, a *Monomorium pharaonis*, a *Solenopsis geminata*, az *Atta sexdens*; a poloskák (Heteroptera) rendjéből például a *Nezara viridula*, az *Eurygaster integriceps*, a *Blissus leucopterus*, a *Dysdercus cingulatus*, a *Dysdercus intermedius*, a *Piesma quadrata*, a *Lygus pratensis*;

az egyfészeszárnyúak (Homoptera) rendjéből például a *Perkinsiella saccharicida*, a *Nilaparvata lugens*, az *Empoasca fabae*, a *Psylla mali*, a *Psylla piri*, a *Trialeurodes vaporariorum*, az *Aphis fabae*, az *Aphis pomi*, az *Aphis sambuci*, az *Aphidula nasturtii*, a *Cerosiphia gossypii*, a *Sappaphis mali*, a *Sappaphis mala*, a *Dyasphis radicola*, a *Brachycaudus cardui*, a *Brevicoryne brassicae*, a *Phorodon humuli*, a *Rhopalomyzus ascalonicus*, a *Myzodes persicae*, a *Myzus cerasi*, a *Dysaulacorthum pseudosolani*, az *Acyrtosiphon onobrychis*, a *Macrosiphon rosae*, a *Megura viciae*, a *Schizoneura lanuginosa*, a *Pemphigus bursarius*, a *Dreyfusia nordmannianae*, a *Dreayfusia piceae*, az *Adelges laricis*, a *Viteus vitifolii*;

a termeszek (Isoptera) rendjéből például a *Reticulitermes lucifugus*, a *Caloterms flavicollis*, a *Leucotermes flavipes*, a *Termes natalensis*;

az egyenesszárnyúak (Orthoptera) rendjéből például a *Forficula auricularia*, az *Acheta domestica*, a *Gryllotalpa gryllotalpa*, a *Tachycines asynamor*, a *Locusta migratoria*, a *Stauronotus maroccanus*, a *Schistocerca peregrina*, a *Nomadacris septemfasciata*, a *Melanoplus spretus*, a *Melanoplus femur-rubrum*, a *Blatta orientalis*, a *Blattella germanica*, a *Periplaneta americana*, a *Blaber gigante*. Az Arachnoidea osztályhoz tartoznak az atkák (Acarina), például az *Ixodes ricinus*, a *Ornithodoros moubata*, az *Amblyomma americanum*, a *Dermacentor silvarum*, a *Boophilus microplus*, a *Tetranychus telarius*, a *Tetranychus pacificus*, a *Paratetranychus pilosus*, a *Bryobia praetiosa*. A nematódák osztályához tartoznak például a gyökérfonálféreg, például a *Meloidogyne incognita*, a *Meloidogyne hapla*, a *Meloidogyne javanica*, a gyökérféreg, például a *Globodera rostochiensis*, a *Heterodera schachtii*, a *Heterodera avenae*, a *Heterodera glycinae*, a *Heterodera trifolii*, a szárfonálféreg és a levélféreg, például a *Ditylenchus dipsaci*, a *Ditylenchus destructor*, a *Pratylenchus neglectus*, a *Pratylenchus penetrans*, a *Paratylenchus goodeyi*, a *Paratylenchus curvatus*, valamint a *Tylenchorhynchus dubius*, a *Tylenchorhynchus claytoni*, a *Rotylenchus robustus*, a *Heliocotylenchus multicinctus*, a *Radipholus similis*, a *Belonolaimus longicaudatus*, a *Longidorus elongatus*, a *Trichodorus primitivus*.

A hatóanyagokat alkalmazhatjuk formálással előállított készítményeik vagy az azokból készített felhasználásra kész készítményformák alakjában, például közvetlenül kipermetezhető oldatok, porok, szuszpenziók vagy diszperziók, emulziók, olajos diszperziók, paszták, porozószerkezetek, kiszórható készítmények, granulátumok alakjában, permetezéssel, ködként kiporlasztva, porozással, kiszórással vagy leöntéssel, a készítményformák teljesen a felhasználás céljához igazíthatók; minden esetben

biztosítaniuk kell a találmány szerinti hatóanyag lehető legfinomabb eloszlását.

Közvetlenül kipermetezhető oldatok, emulziók, paszták vagy olajos diszperziók előállításához alkalmazhatunk közepes – nagy forráspontú ásványolajfrakciókat, mint például kerozint vagy dieselolajat, továbbá szénkátrányolajokat, valamint növényi vagy állati eredetű olajokat, alifás, ciklusos vagy aromás szénhidrogéneket, például benzolt, toluolt, xilt, paraffint, tetrahidronaftalint, alkilezett naftalinokat vagy ezek származékait, metanolt, etanolt, propanolt, butanol, kloroformot, szén-tetrakloridot, ciklohexanolt, ciklohexanont, klór-benzolt, izoforont, erősen poláris oldószereket, például dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot, N-metil-pirrolidont, vagy vizet.

A víztartalmú felhasználásra kész készítményeket emulziókoncentrátumokból, pasztákból vagy nedvesíthető porokból (permetezőpor, olajos diszperziók) állítjuk elő víz hozzáadásával. Az emulziók, paszták vagy olajos diszperziók előállításához a vegyületeket egymagukban, vagy olajba vagy oldószerben oldva vízben homogenizálhatjuk nedvesítő, tapadásnövelő diszpergáló vagy emulgeáló anyagok segítségével. Előállíthatók azonban a hatóanyagból, nedvesítő, tapadásnövelő, diszpergáló vagy emulgeáló anyagok és – adott esetben – oldószerből vagy olajból álló koncentrátumok is, amelyek vízzel hígíthatók.

Felületaktív anyagként alkalmazhatjuk ligninszulfonsavak, naftalinszulfonsavak vagy fenolszulfonsavak, alkálifém-, alkáliföldfém- vagy ammóniumsóit; alkil-aril-szulfonátokat, alkil-szulfátokat, alkil-szulfonátokat; dibutil-naftalinszulfonsav alkálifém- vagy alkáliföldfém-sóit; lauril-éter-szulfátot, zsírlakoholszulfátot; zsírsavak alkálifém- vagy alkáliföldfém-sóit; szulfatált hexadekanolok, heptadekanolok vagy oktadekanolok sóit; szulfatált zsírlakohol-glikoléterek sóit; szulfonált naftalin vagy naftalinszármazékok formaldehiddel képzett kondenzációs termékeit; naftalinok vagy naftalinszulfonsavak fenollal és formaldehiddel képzett kondenzációs termékeit; poli(oxi-etilén)-oktil-fenol-étereket; etoxilezett izooktil-fenolt, oktil-fenolt, nonil-fenolt; alkil-fenol-poliglikol-étert, tributil-fenol-poliglikol-étert; alkil-aril-poliéter-alkoholokat, izotridecyl-alkoholt; zsíralkohol – etilén-oxid kondenzációs termékeit; etoxilezett ricinusolajat; poli(oxi-etilén)-alkil-étert; etoxilezett poli(oxi-propilén)-t; lauril-alkohol-poliglikol-éter-acetált; szorbitésztert; lignint; szulfilúgot vagy metil-cellulózt.

A porokat, kiszórható készítményeket és a porozószerkezetet a hatóanyagot egy szilárd hordozóval összekeverve vagy azzal együtt megőrölve állítjuk elő.

A granulátumokat, például a bevonatos, impregnált vagy homogén granulátumokat úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot szilárd hordozóhoz kötjük. Szilárd hordozók például az ásványi feldékel, úgy mint szilikagél, kovasavak, kieszelgék, szilikátok, talkum, kaolin, attapulgitagyagok, mészkő, mészkő, kréta, pecsétöld, lösz, agyag, dolomit, diatomföld, kalcium- vagy magnézium-szulfát, magnézium-oxid, őrlött szintetikus anyagok, trágyázószerkezet, mint például ammónium-szulfát, ammónium-fosz-

fát, ammónium-nitrát, karbamidszármazékok vagy növényi termékek, úgymint gabonaliszt, fakéregliszt, fűrészpóráz vagy mogyoróhéjliszt, celulózpóráz és más szilárd hordozók.

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

Néhány példa formált készítményekre:

I. 5 tömegrész 1. számú vegyületet alaposan összekeverünk 95 tömegrész finomszemcsés kaolinnal; 3 tömeg% hatóanyagot tartalmazó porózószert kapunk.

II. 30 tömegrész 3. számú vegyületet alaposan összekeverünk egy 92 tömegrész porított kovasav-gélből és ennek a kovasavgélnek a felületére porlasztott 8 tömegrész paraffinolajból álló keverékkel; így jó tapadóképeségű készítményt kapunk.

III. 10 tömegrész 7. számú vegyületet feloldunk egy olyan keverékben, amely 90 tömegrész xiloból, 6 tömegrész, molonként 8–10 mól etilén-oxidot tartalmazó olajsav-N-monoetanol-amid addíciós termékéből, 2 tömegrész dodecil-benzolszulfonsavkalciumsóból és 2 tömegrész, molonként 40 mól etilén-oxidot tartalmazó ricinusolaj addíciós termékéből áll.

IC. 20 tömegrész 9. számú vegyületet feloldunk egy olyan keverékben, amely 60 tömegrész ciklohexanonból, 30 tömegrész izobutanolból, 5 tömegrész, molonként 7 mól etilén-oxidot tartalmazó izooktil-fenol addíciós termékéből és 5 tömegrész, molonként 40 mól etilén-oxidot tartalmazó ricinusolaj-etilén-oxid addíciós termékéből áll.

V. 80 tömegrész 41. számú vegyületet jól összekeverünk 3 tömegrész diizobutil-naftalin- α -szulfonsav-nátriumsóval, 10 tömegrész szulfitlúgból származó ligninszulfonsav-nátriumsóval és 7 tömegrész porított kovasavval, és a keveréket kalapácsos malomban megőröljük.

A felhasználásra kész készítmények hatóanyag-koncentrációja tág határok között változtatható; általában 0,0001 és 10%, előnyösen 0,01 és 1% között van. A hatóanyagok jó eredménnyel alkalmazhatók az igen kis térfogatú (ultra low volume, ULV) eljárásban, és így lehetséges 95 tömeg%-nál nagyobb hatóanyagtartalmú, vagy akár adalékanyagok nélkül csak a hatóanyagot tartalmazó készítmények előállítására is.

A hatóanyag szükséges mennyisége szabadföldi körülmények között 0,001–10 kg/ha, előnyösen 0,1–2 kg/ha, különösen előnyösen 0,01–1 kg/ha.

A hatóanyaghoz adhatunk különböző fajta olajokat, herbicid, fungicid szereket, más kártevőszereket, baktericid szereket, adott esetben közvetlenül a felhasználás előtt (tankkeverék) is. Ezeket a szereket a találmány szerinti készítményekhez 1:10–10:1 tömegarányban keverhetjük.

A találmány szerinti készítményekhez keverhetjük például a következő vegyületeket:

1,2-dibrom-3-klór-propán, 1,3-diklór-propén, 1,3-diklór-propén + 1,2-diklór-propán, 1,2-dibrom-etén, 2-szek-butil-fenil-N-metil-karbamát, o-klór-fenil-N-metil-karbamát, 3-izopropil-5-metil-fenil-N-metil-karbamát, o-izopropoxi-fenil-N-metil-karbamát, 3,5-dimetil-4-metil-4-(metil-merkapto)-fenil-N-metil-karbamát, 4-(dimetil-amino)-

3,5-xilil-N-metil-karbamát, 2-(1,3-dioxolán-2-il)-fenil-N-metil-karbamát, 1-naftil-N-metil-karbamát, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-metil-karbamát, 2,2-dimetil-1,3-benzodioxol-4-il-N-metil-karbamát, 2-(dimetil-amino)-5,6-dimetil-4-pirimidinil-dimetil-karbamát, 2-metil-2-(metil-tio)-propionaldehid-O-(metil-karbamoil)-oxim, S-metil-N-(metil-karbamoil)-oxil/-tioacetimidát, metil-N',N'-dimetil-N-(Metil-karbamoil)-oxil/-1-tiooxamidát, N-(2-metil-klór-feil)-N',N'-dimetil-formamidin, tetraklór-tiofén, 1-(2,6-difluor-benzil)-3-(4-klór-fenil)-karbamid, 0,0-dimetil-0-(p-nitro-fenil)-foszfotioát, 0-etil-0-(p-nitro-fenil)-fenil-foszfotioát, 0,0-dimetil-0-(3-metil-4-nitro-fenil)-foszfotioát, 0,0-dietil-0-(2,4-diklór-fenil)-foszfotioát, 0-etil-0-(2,4-diklór-fenil)-fenil-foszfotioát, 0,0-dietil-0-(2,4-diklór-fenil)-fenil-foszfotioát, 0-etil-0-(2,4,5-triklór-fenil)-foszfotioát, 0-etil-0-(2,4,5-triklór-fenil)-etil-foszfotioát, 0,0-dimetil-0-(4-brom-2,5-diklór-fenil)-foszfotioát, 0,0-dimetil-0-(2,5-diklór-4-jód-fenil)-foszfotioát, 0,0-dimetil-0-3-metil-4-(metil-tio)-fenil/-foszfotioát, 0-etil-0-3-metil-4-(metil-tio)-fenil/-izopropil-foszfotioát, 0,0-dietil-0-/p-(metil-szulfonil)-fenil/-foszfotioát, 0-etil-S-fenil-etil-foszfotioát, 0,0-dietil-2-klór-1-(2,4-diklór-fenil)-vinil/-foszfát, 0,0-dimetil-2-klór-1-(2,4,5-triklór-fenil)-vinil/-foszfát, 0,0-dimetil-S-(1'-feil)-etil-acetát-foszfotioát, bisz(dimetil-amino)-fluor-foszfín-oxid, oktametil-pirofoszforamid, 0,0,0,0-tetraetil-ditio-pirofoszfát, S-(klór-metil)-0,0-dietil-foszfotioát, 0-etil-S,S-dipropil-foszfotioát, 0,0-dimetil-0-2,2-diklór-vinil-foszfát, 0,0-dimetil-1,2-dibrom-2,2-diklór-etil-foszfát, 0,0-dimetil-2,2,2-triklór-1-hidroxi-etil-foszfát, 0,0-dimetil-S-1,2-bisz(karbetoxi)-etil(1)/-etil-foszfát, 0,0-dimetil-0-(1-metil-2-karbetoxi-vinil)-foszfát, 0,0-dimetil-S-(N-metil-karbamoil-metil)-foszfotioát, 0,0-dimetil-S-(N-metil-karbamoil-metil)-foszfotioát, 0,0-dimetil-S-/N-(metoxi-etil)-karbamoi-metil/-foszfotioát, 0,0-dimetil-S-(N-formil-N-metil-karbamoil-metil)-foszfotioát, 0,0-dimetil-0-1-metil-2-(metil-karbamoil)-vinil/-foszfát, 0,0-dimetil-0/(1-metil-2-dimetil-karbamoil)-fenil/-foszfát, 0,0-dimetil-0/(1-metil-2-klór-2-dietil-karbamoil)-vinil/-foszfát, 0,0-dietil-S-(etil-tio-metil)-foszfotioát, 0,0-dietil-S/(p-klór-fenil-tio)-metil/-foszfotioát, 0,0-dimetil-S-(2-etil-tio-etil)-foszfotioát, 0,0-dietil-S-(2-etil-tio-etil)-foszfotioát, 0,0-dietil-S-(2-etil-szulfonil-etil)-foszfotioát, 0,0-dietil-tiofoszforil-iminofenil)-acetonitril, 0,0-dietil-S-(2-klór-1-ftálimido-etil)-foszfotioát, 0,0-dietil-S-6-klór-benzoxazol-(2)-il(3)/-metil-ditiofoszfát, 0,0-dimetil-S-2-metoxi-1,3,4-tiadiazol-5-[4H]-onil-(4)-metil/-foszfotioát, 0,0-dietil-0-3,5,6-triklór-piridil-(2)/-foszfotioát, 0,0-dietil-0-(2-piarzinil)-foszfotioát, 0,0-dietil-0-2-(diethyl-amino)-6-metil-4-pirimidinil/-tionofoszfát, 0,0-dimetil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-[4H]-il-metil)-foszfotioát, 0,0-dimetil-S/(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)-metil/-foszfotioát, 0,0-dietil-(1-fenil-1,2,4-triazol-3-il)-tionofoszfát, 0,0-dimetil-foszfotioát, 0,0-dimetil-N-acetil-foszfotioát, α -hexaklór-ciklohexán, 1,1-di-(p-metoxi-fenil)-2,2,2-triklór-etán,

6,7,8,9,10,10-hexaklór-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxo-tipein-3-oxid, piretrin, DL-2-allil-3-metil-ciklopentán-(2)-on-(1)-il)-(4)-DL-cisz-,transz-krizantemát, 5-benzil-furil-(3)-metil-DL-cisz-,transz-krizantemát, 3-fenoxi-benzil(±)-cisz-,transz-2,2-dimetil-3-(2,2-diklór -vinil)-ciklopropánkarboxilát, α-ciano-3-fenoxi-benzil(±)-cisz-,transz-2,2-dimetil-3-(2,2-diklór -vinil)-ciklopropánkarboxilát, (S)-α-ciano-3-fenoxi-benzil-cisz(1R,3R)-2,2-dimetil-3-(2,2-dibrom -vinil)-ciklopropánkarboxilát, 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-etil-DL-cisz-,transz-krizantemát, 2-metil-5-(2-propinil)-3-furil-metil-krizantemát, (α-ciano-3-fenoxi-benzil)-α-izopropil-4-klór-fenil-acetát.

A találmány szerinti megoldást a következő nem korlátozó példákkal szemléltetjük.

Hatóanyagelőállítás példák

1. példa

N-(p-fenoxi-fenoxi)-metil/-4,5-diklór-imidazol (1. vegyület)

94 g 1-(hidroximetil)-4,5-diklór-imidazol feloldunk 550 ml szén-tetrakloridban, hozzáadunk 1 ml dimetil-formamidot és keverés közben hozzácsépegtetünk 100,5 g tionil-kloridot. A keveréket a gázfejlődés befejeződéséig visszafolyatós hűtő alatt hevítjük, ezután az oldószereket csökkentett nyomáson eltávolítjuk és a maradékot összekeverjük 750 ml metilén-kloriddal és 250 ml vízzel. A vizes fázis pH-ját élénk keverés közben és 250 ml vízzel. A vizes fázis pH-ját élénk keverés közben 5 tömeg%-os nátrium-hidroxid oldattal 7,5-re állítjuk be, a szerves fázist elválasztjuk, vízzel mossuk és nátrium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószer eltávolítása után kapott maradékot 92-95 °C-on, 10 Pa nyomáson desztilláljuk; 80,5 g (77%) 1-(klór-metil)-4,5-diklór-imidazol kapunk, amelynek olvadáspontja 40-41 °C.

9,3 g 4-fenoxi-fenolt feloldunk 60 ml száraz dimetil-formamidban. Hozzáadunk 1,58 g 80 tömeg%-os nátrium-hidridet és a keveréket 60 °C-ra melegítjük a hidrogénfejlődés befejeződéséig (körülbelül 1 óra). Ezután hozzácsépegtetjük 9,28 g N-(1-klór-metil)-4,5-diklór-imidazol 30 ml dimetil-formamiddal készített oldatát. Az elegyet szobahőmérsékleten keverjük egy éjszakán át, 500 ml vízbe öntjük és metil-1-butil-éterrel háromszor extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat vízzel háromszor mossuk, nátrium-szulfát felett szárítjuk és az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítjuk. A szilárd maradékot n-pentán és éter 6:1 térfogatarányú elegyből átkristályosítva N-(p-fenoxi-fenoxi)-metil/-4,5-diklór-imidazol kapunk, amelynek olvadáspontja 82-83 °C.

Infravörös spektrum (cm⁻¹): 1478, 1403, 1235, 1209, 1047, 854.

2. példa

N-(p-(3-klór-fenoxi)-benzil/-4,5-dimetil-imidazol (2. vegyület)

6,04 g 4,5-dimetil-imidazol 80 ml tetrahidrofuránnal készített oldatához élénk keverés közben hozzáadunk 1,91 g 80 tömeg%-os nátrium-hidridet. Az exoterm reakció befejeződése után a keveréket még 3 órát 60 °C-on tartjuk és lehűtés után össze-

keverjük 17,85 g p-(3-klór-fenoxi)-benzil-bromid 20 ml tetrahidrofuránnal készített oldatával. A reakcióelegyet 12 órát keverjük 20 °C-on, ezután körülbelül 750 ml jeges vízbe öntjük és háromszor 300 ml metil-t-butil-éterrel kirázzuk. Az extraktumot kétszer 200 ml t tömeg%-os nátrium-hidroxid oldattal és vízzel mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk, az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítjuk és a maradékot Kieselgel 60-on acetone és etil-acetát 2:1 térfogatarányú elegyével kromatografáljuk. 12,1 g (65%) N-(p-(3-klór-fenoxi)-benzil/-4,5-dimetil-imidazol kapunk gyantászerű folyadék alakjában, amely állás közben lassan kikristályosodik.

Infravörös spektrum (cm⁻¹): 1505, 1474, 1306, 1226, 901.

3. példa

N-(p-fenoxi-fenoxi)-etil/-4,5-diklór-imidazol (3. vegyület)

23,0 g 2-(4-fenoxi-fenoxi)-etanolt és 22,9 g p-toluolszulfonsav-kloridot feloldunk 100 ml metilén-kloridban és 10-15 °C közötti hőmérsékleten hozzácsépegtetünk 18,96 g piridint. A keveréket 30 percig szobahőmérsékleten, majd 4 órát visszafolyatós hűtő alatt forralva keverjük. Ezután az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítjuk, a maradékot feloldjuk 150 ml piridinben és 600 ml jeges vízbe öntjük. A kicsapódó szilárd anyagot szűrjük, szárítjuk és ciklohexán és metil-t-butil-éter 5:1 térfogatarányú elegyből átkristályosítjuk. 28,2 g (73%) p-toluolszulfonsav-2-(p-fenoxi-fenoxi)-etil/-észtert kapunk, amelynek olvadáspontja 53-55 °C.

8,43 g 4,5-diklór-imidazol, 80 ml dimetil-formamid és 1,83 g 80 tömeg%-os nátrium-hidrid keverékét 3 óra hosszat 60 °C-ra melegítjük keverés közben. Ezután hozzácsépegtetjük 23,04 g p-toluolszulfonsav-2-(4-fenoxi-fenoxi)-etil/-észter 40 ml dimetil-formamiddal készített oldatát. Az elegyet 12 óra hosszat 100 °C-ra hevítjük, lehűtés után 50 ml jeges vízbe öntjük, etil-acetáttal többször extraháljuk, és az egyesített extraktumokat 5 tömeg%-os nátrium-hidroxid oldattal, majd vízzel mossuk. Ezután nátrium-szulfát felett szárítjuk, az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítjuk és a maradékot metil-t-butil-éterből átkristályosítjuk, így 16,9 g (81%) butil-éterből átkristályosítjuk, így 16,9 g (81%) N-(p-fenoxi-fenoxi)-etil/-4,5-diklór-imidazol kapunk, amelynek olvadáspontja 89-91 °C.

Infravörös spektrum (cm⁻¹): 1489, 1462, 1255, 1214, 1190, 1063, 845.

4. példa

N-(p-fenoxi-fenoxi)-n-propil/-imidazol (4. vegyület)

9,5 g foszfor-tribromid 65 ml tetraklór-metánnal készített oldatához részletekben hozzáadunk 24,4 g 3-(4-fenoxi-fenoxi)-propán-1-olt. Az exoterm reakció lezajlása után a keveréket 4 órára 40 °C-ra melegítjük. Lehűlés után az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítjuk, a maradékot feloldjuk 300 ml metil-t-butil-éterben, a szerves fázist alaposan mossuk vízzel és nátrium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószer eltávolítása után visszamaradó nyers-terméket Kieselgel-szűrővel, toluol és metil-t-but-

til-éter 2:1 térfogatarányú elegyével tisztítjuk. 20,8 g (67%) 3-(p-fenoxi-fenoxi)-1-bróm-propánt kapunk, amelynek olvadáspontja 54–55 °C.

4,25 g imidazol 70 ml dimetil-formamiddal készített oldatát részletekben összekeverjük 1,98 g 80 tömeg%-os nátrium-hidriddel. A hidrogénfejlődés lezajlása után még 3 órát keverjük 60 °C-on és ezután hozzáadjuk 18,42 g 3-(4-fenoxi-fenoxi)-1-bróm-propán 40 ml dimetil-formamiddal készített oldatát. A keveréket 8 óra hosszat 80 °C-ra hevítjük és ezután 2,5 l jeges vízbe öntjük. A kivált szilárd anyagot szűrjük, exsikkátorban kalcium-klorid felett szárítjuk és Kieselgel-en szűrve tisztítjuk; 14,5 g (82%) N-(p-fenoxi-fenoxi)-n-propil/-imidazolt kapunk, amelynek olvadáspontja 54,5–55,5 °C.

Infravörös spektrum (cm^{-1}): 1489, 1224, 1196, 1166, 1075, 849.

5. példa

1-[p-(3-metil)-fenoxi-fenoxi/-metil]-1,2,4-triazol (135. vegyület)

10 g p-(3-metil-fenoxi)-fenol és 20,7 g kálium-karbonát 60 ml száraz dimetil-formamiddal készített elegyéhez szobahőmérsékleten (körülbelül 20 °C) 7,7 g 1-(klór-metil)-1,2,4-triazol-hidrokloridot adunk. Ezután az elegyet 6 órát keverjük 70 °C-on és egy éjszakán át szobahőmérsékleten (körülbelül 20 °C). A feldolgozás során beleöntjük 300 ml vízbe és metil-t-butil-éterrel háromszor extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat vízzel három-

szor mossuk, nátrium-szulfát felett szárítjuk és besűrítjük. A maradékot kromatográfiásan tisztítjuk Kieselgel-en, toluol és metil-t-butil-éter 2:1 térfogatarányú elegyével eluálva. 5,1 g 1-[p-(3-metil)-fenoxi-fenoxi/-metil]-1,2,4-triazolt kapunk, amelynek olvadáspontja 52–54 °C.

6. példa

2-klór-1-(p-fenoxi-fenoxi)-metil/-1,3,4-triazol (117. vegyület)

5,6 g p-fenoxi-fenolt és 4,2 g kálium-karbonátot 50 ml száraz dimetil-formamidban 70 °C-ra melegítünk 1 órára. Ezután hozzáadjuk 5,6 g 2-klór-1-(klór-metil)-1,3,4-triazolt és 6 órát keverjük 70 °C-on, majd egy éjszakán át szobahőmérsékleten (körülbelül 20 °C). A feldolgozás során 500 ml vízbe öntjük és etil-acetáttal háromszor extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat magnézium-szulfát felett szárítjuk és besűrítjük. A maradékot kromatográfiásan tisztítjuk Kieselgel-en, n-hexán és etil-acetát 2:1 arányú elegyével eluálva. 2,8 g 2-klór-1-(p-fenoxi-fenoxi)-metil/-1,3,4-triazolt kapunk olaj alakjában.

NMR-spektrum (deutero-kloroformban, 300 MHz-en) (ppm): 5,95 (2H), 6,90–7,15 (7H), 7,25–7,38 (2H), 8,15 (1H).

A példákban leírtakkal analóg módon állíthatjuk elő a következő 1–6. táblázatokban ismertetett (Ia)-(Ic) általános képletű vegyületeket is.

Hatástani példák

1. táblázat

(Ia) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁵ =R ⁶	Fizikai állandók [IR-abszorpció (cm^{-1})]
1	H	H	H	OCH ₂	Cl	1478, 1403 1235, 1209
2	3-Cl	H	H	CH ₂	CH ₃	1505, 1474 1306, 1226
3	H	H	H	O(CH ₂) ₂	Cl	1489, 1462 1255, 1214
4	H	H	H	O(CH ₂) ₃	H	1489, 1224 1489, 1224
5	4-F	H	H	CH ₂	Cl	1250, 1212 1193, 1180
6	4-OCH ₃	H	H	CH ₂	CH ₃	1443, 1228 1034
7	4-Cl	H	H	CH ₂	CH ₃	1240, 1167 1089
8	4-Cl	H	H	CH ₂	Cl	1244, 1168 1098, 1018
9	3-Cl	H	H	CH ₂	Cl	1471, 1238 1169
10	H	H	H	CH ₂	Cl	1242, 1169 983
11	H	H	H	CH ₂	CH ₃	1447, 1237 1167
12	4-NO ₂	H	H	CH ₂	CH ₃	1336, 1248 1201, 1189
13	4-NO ₂	H	H	CH ₂	Cl	1338, 1247 1202, 1167

1. táblázat folytatása

(Ia) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszám	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁵ =R ⁶	Fizikai állandók [IR-abszorpció (cm ⁻¹)]
14	4-F	H	H	CH ₂	CH ₃	1253, 1213
15	4-C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Cl	1245, 1170, 982
16	4-OCH ₃	H	H	CH ₂	Cl	1250, 1169 1033
17	4-CH ₃	H	H	CH ₂	Cl	1248, 1172
18	4-CH ₃	H	H	CH ₂	CH ₃	1241, 1171
19	4-C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	CH ₃	1447, 1238 1169
20	H	H	H	CH ₂	Cl	
21	3-CF ₃	H	H	CH ₂	Cl	
22	3-F	4-F	H	CH ₂	Cl	
23	4-CF ₃	H	H	CH ₂	Cl	
26	H	H	H	O(CH ₂) ₂	CH ₃	1447, 1254 1220, 1059 1460, 1231 1218, 1108
27	H	H	H	O(CH ₂) ₂	H	
28	3-F	H	H	O(CH ₂) ₂	Cl	
29	3-Cl	H	H	O(CH ₂) ₂	Cl	
30	3-CF ₃	H	H	O(CH ₂) ₂	Cl	
31	3-F	4-F	H	O(CH ₂) ₂	Cl	
32	4-CF ₃	H	H	O(CH ₂) ₂	Cl	
33	3-CH ₃	H	H	O(CH ₂) ₂	Cl	
41	H	H	H	O(CH ₂) ₃	Cl	1258, 1250 1219, 1191 1473, 1220 1186
42	H	H	H	O(CH ₂) ₂	CH ₃	
43	4-F	H	H	O(CH ₂) ₂	Cl	1483, 1205 1116, 1035
44	3-F	H	H	OCH ₂	Cl	1472, 1240 1212, 1186
45	3-Cl	H	H	OCH ₂	Cl	1329, 1213 1185, 1125
46	3-CF ₃	H	H	OCH ₂	Cl	1501, 1255 1244, 1203
47	3-CH ₃	H	H	OCH ₂	Cl	1250, 1225 1203, 1187 1496, 1403 1236, 1230
48	3-F	4-F	H	OCH ₂	Cl	
49	4-F	H	H	OCH ₂	Cl	
50	4-CF ₃	H	H	OCH ₂	Cl	
67	3-Cl	H	H	O(CH ₂) ₃	Cl	
68	4-F	H	H	O(CH ₂) ₃	Cl	
69	4-CF ₃	H	H	O(CH ₂) ₃	Cl	
70	4-CH ₃	H	H	O(CH ₂) ₃	Cl	
71	3-F	4-F	H	O(CH ₂) ₃	Cl	
72	4-F	H	H	O(CH ₂) ₃	Cl	
73	4-Cl	H	H	O(CH ₂) ₃	Cl	
77	3-C(CH ₃) ₃	H	H	OCH ₂	Cl	1405, 1235, 1214, 1040
78	3-OCH ₃	H	H	OCH ₂	Cl	1488, 1243, 1204, 1138
79	3-C ₂ H ₅	H	H	OCH ₂	Cl	1485, 1447, 1244, 1224
80	3-Br	H	H	OCH ₂	Cl	1490, 1470 1402, 1237
81	4-Cl	H	H	OCH ₂	Cl	1502, 1489
82	4-Br	H	H	OCH ₂	Cl	1253, 1245 1486, 1244 1206, 1183

1. táblázat folytatása

(Ia) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁵ = R ⁶	Fizikai állandók [IR-abszorpció (cm ⁻¹)]
83	4-CH ₃	H	H	OCH ₂	Cl	1501, 1257 1245, 1204
84	4-C ₂ H ₅	H	H	OCH ₂	Cl	1498, 1242 1206, 1186
85	4-F	H	H	OCH ₂	Cl	1481, 1244 1221, 1203
86	3-Cl	4-Cl	H	OCH ₂	Cl	1502, 1468 1255, 1244
87	4-terc-C ₄ H ₉	H	H	OCH ₂	Cl	1501, 1481 1406, 1231
88	4-OCH ₃	H	H	OCH ₂	Cl	1498, 1489 1405, 1236
89	4-OC ₂ H ₅	H	H	OCH ₂	H	1498, 1490 1405, 1239
90	H	H	H	OCH ₂	H	1487, 1403 1213, 1019
91	3-F	H	H	OCH ₂	H	1485, 1271 1291, 1204
92	3-Cl	H	H	OCH ₂	H	1485, 1227 1214, 1191
93	3-Br	H	H	OCH ₂	H	1470, 1226 1213, 1073
94	3-CH ₃	H	H	OCH ₂	H	1487, 1255 1221, 1205
95	H	H	H	OCH ₂	CH ₃	1489, 1406 1208, 1165
96	3-F	H	H	OCH ₂	CH ₃	1485, 1271 1231, 1204
97	3-Cl	H	H	OCH ₂	CH ₃	1497, 1472 1231, 1212
98	3-Br	H	H	OCH ₂	CH ₃	1470, 1424 1224, 1208
99	3-CH ₃	H	H	OCH ₂	CH ₃	1499, 1403 1233, 1211
100	3-terc-C ₄ H ₉	H	H	OCH ₂	CH ₃	1403, 1271 1235, 1214

2. táblázat

(Ib) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ³	R ⁷	R ⁹	Fizikai állandók
110	H	H	H	CH ₃	H	300 MHz-1H-NMR CDCl ₃ -ban (ppm): 5,81 (s)
111	3-F	H	H	CH ₃	H	
112	3-Cl	H	H	CH ₃	H	
113	3-Br	H	H	CH ₃	H	
114	3-CF ₃	H	H	CH ₃	H	
115	3-CH ₃	H	H	CH ₂	H	
116	3-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	
117	3-OCH ₃	H	H	CH ₃	H	
118	3-Cl	4-F	H	CH ₃	H	
119	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
120	3-F	H	H	CH ₃	CH ₃	

2. táblázat folytatása

(Ib) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ³	R ⁷	R ⁹	Fizikai állandók
121	3-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
122	3-Br	H	H	CH ₃	CH ₃	
123	3-CF ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
124	3-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
125	3-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	
126	3-OCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	

3. táblázat

(Ic) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ³	Fizikai állandók
128	H	H	H	Op.: 66–67 °C
129	H	H	3-F	
130	H	H	3-Cl	
131	3-F	H	H	Op.: 39–41 °C
132	3-Cl	H	H	IR-abszorpció (cm ⁻¹): 1502, 1472, 1274, 1232
133	3-Br	H	H	IR-abszorpció (cm ⁻¹): 1502, 1469, 1273, 1230 1207
134	3-CF ₃	H	H	IR-abszorpció (cm ⁻¹): 1503, 1450, 1329, 1276
135	3-CH ₃	H	H	Op.: 52–54 °C
136	3-C ₂ H ₅	H	H	Op.: 39–41 °C
137	3-terc butyl	H	H	IR-abszorpció (cm ⁻¹): 1502, 1487, 1430, 1273, 1231
138	3-OCH ₃	H	H	IR-abszorpció (cm ⁻¹): 1502, 1489, 1274, 1223 1206
139	3-F	4-F	H	Op.: 68–70 °C
140	3-Cl	4-F	H	Op.: 74–75 °C
141	H	H	3-F	
142	H	H	3-Cl	
143	3-F	H	3-Cl	
144	3-F	H	3-F	
145	3-Cl	H	3-F	
146	3-Cl	H	3-Cl	IR-abszorpció (cm ⁻¹): 1586, 1508, 1491, 1473 1274
147	3-Br	H	3-F	
148	3-Br	H	3-Cl	IR-abszorpció (cm ⁻¹): 1583, 1490, 1470, 1273 1260
149	3-CF ₃	H	3-F	
150	3-CF ₃	H	3-Cl	IR-abszorpció (cm ⁻¹): 1509, 1491, 1451, 1329, 1275
151	3-CH ₃	H	3-F	
152	3-CH ₃	H	3-Cl	
153	3-C ₂ H ₅	H	3-F	
154	3-C ₂ H ₅	H	3-Cl	

3. táblázat folytatása

(Ic) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ³	Fizikai állandók
155	3-OCH ₃	H	3-F	
156	3-OCH ₃	H	3-Cl	
157	3-Cl	4-F	3-F	
158	3-Cl	4-F	3-Cl	

4. táblázat

(Id) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ³	R ¹³	Fizikai állandók
168	H	H	H	H	
169	3-F	H	H	H	
170	3-Cl	H	H	H	
171	3-Br	H	H	H	
172	3-CF ₃	H	H	H	
173	3-CH ₃	H	H	H	
174	3-C ₂ H ₅	H	H	H	
175	3-OCH ₃	H	H	H	
176	3-Cl	4-F	H	H	
177	H	H	H	Cl	300 MHz- ¹ H-NMR CDCl ₃ -ban (ppm): 5,95 (s)
178	3-F	H	H	Cl	
179	3-Cl	H	H	Cl	
180	3-Br	H	H	Cl	300 MHz- ¹ H-NMR CDCl ₃ -ban (ppm): 8,21 (s)
181	3-CF ₃	H	H	Cl	300 MHz- ¹ H-NMR CDCl ₃ -ban (ppm): 5,97 (s) Op.: 59–62 °C
182	3-CH ₃	H	H	Cl	
183	3-C ₂ H ₅	H	H	Cl	
184	3-OCH ₃	H	H	Cl	
185	3-Cl	4-F	H	Cl	

5. táblázat

(Ie) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	R ¹	R ²	R ³	Fizikai állandók
195	H	H	H	Op.: 73–74 °C
196	3-F	H	H	OpH 65–66 °C
197	3-Cl	H	H	Op.: 72–73 °C
198	3-Br	H	H	Op.: 69–71 °C
199	3-CF ₃	H	H	
200	3-CH ₃	H	H	
201	3-C ₂ H ₅	H	H	300 MHz- ¹ H-NMR CDCl ₃ -ban (ppm): 6,28 (s)
202	3-OCH ₃	H	H	
203	3-Cl	4-F	H	

A következő példákban összehasonlítjuk a találmány szerinti vegyületek, illetve az azokat hatóanyagként tartalmazó készítmények kártevőirtó hatását a technika állása szerinti alábbi vegyületek hatásával:

(A) képletű vegyület – az EP-A-132 606 számú európai szabadalmi leírás 1. vegyülete

(B) képletű vegyület – az PE-A-132 606 számú európai szabadalmi leírás 8. vegyülete

(C) képletű vegyület – az EP-A-132 606 számú európai szabadalmi leírás 29. vegyülete

A mindenkori minimálkoncentráció az a koncentráció, amelyben a vizsgált vegyületek 100%-os kártevőpusztulást, illetve gátló hatást váltanak ki. Mindegyik koncentrációértéknél legalább 2 kísérletet végzünk.

A. példa

Szaporodási vizsgálat *Dysdercus intermedius* kártevővel

A vizsgáltot 1 literes poharakban, steril kvarchomokon (részecskeméret 0–3 mm) végezzük. A homokot a kísérlet megkezdése előtt leöntjük a hatóanyagot tartalmazó vizes készítmény 20 ml-ével. Ezután a poharakba 10–10, negyedik lárvállapotban levő lárvát helyezünk. Táplálékként duzzasztott gyapotmagvakat adunk, amelyeket hetente cserélünk. Hasonlóan hetente megnedvesítjük a homokot tiszta vízzel. A vizsgálati hőmérséklet 25–27 °C. A megfigyelési idő addig tart, amíg a kifejtett lárvák levedlenek. A vizsgált készítményt akkor tekintjük hatásosnak, ha a kártevők a vizsgálat végére elpusztultak, vagy óriáslárvák vagy átmeneti típusok (adultoidok) alakulnak ki, vagy jelentősebb morfológiai elváltozások mutatkoznak.

Ebben a vizsgálatban a 128, 131, 132, 134 és 177 sorszámú vegyületekkel 100%-os pusztulási arányt értünk el 100 ppm-nek megfelelő vagy annál kisebb hatóanyagkoncentrációval. Az (A), (B) és (C) képletű összehasonlító vegyületek 10 ppm koncentrációban hatástalanok voltak.

B. példa

Ovicid hatás vizsgálata *Prodenia litura* kártevővel

Prodenia litura 24 óránál nem régebben lerakott petéit kivágjuk a pergamentpapírból. Ezután rájuk pipettázzuk a hatóanyagot tartalmazó vizes készítmény 0,5 ml-ét. Az így kezelt petéket szűrőpapírral bélelt műanyagtálcákra helyezünk, ezután befedjük egy üveglappal. Az értékelést körülbelül 5 nap múlva hajtuk végre, amikor a kontrollban a lárvák kikeltek.

Ebben a kísérletben a kvantitatív kikelésgátlást például a 128, 131, 132, 136, 150 és 232 sorszámú vegyületekkel 0,5 tömeg% vagy annál kisebb hatóanyagkoncentrációval értük el.

C. példa

Szaporodási vizsgálat *Prodenia litura* kártevővel

A szaporítást 100 ml-es műanyagcsészékben végezzük körülbelül 50 ml standard táptalajon, amelyhez folyékony állapotban alaposan összekevertünk a hatóanyaggal. Mindegyik koncentrációnál 1 csészét alkalmazunk 5, negyedik lárvastádi-

umban levő hernyóval. A vizsgálati hőmérséklet 25–26 °C. A megfigyelés a lepkék kikeléséig tart. A vizsgált készítményt hatásosnak minősítjük, ha óriáslárvák alakulnak ki.

5 Ebben a kísérletben kvantitatív hatást értünk el a 132 és 134 sorszámú vegyületek 0,5 ppm vagy annál kisebb koncentrációjával. Az (A), (B) és (C) képletű vegyületek 5,0 ppm koncentrációnál hatástalanok voltak.

D. példa

Ovicid hatás vizsgálata *Dysdercus intermedius* kártevővel

Címkéket felső szélükön ragasztószalag darabokkal (körülbelül 0,8 cm-es) beragasztunk. A vizsgálat megkezdése előtt 24 órával a petéket gyűjtőedény"-be mártással a ragasztószalagos szélre rögzítjük. A petéket körülbelül 5 másodpercre mártjuk bele a hatóanyagot tartalmazó vizes készítménybe. Ezután szűrőpapírra lecsepegtetjük, anélkül, hogy közben ráhelyeznénk őket a szűrőpapírra. A szétvágott címkéket műanyag tálcákra helyezünk, a ragasztószalag csíkokkal felfelé. Ezután a csészébe egy fél, vízzel megnedvesített vattahengert helyezünk, hogy a kiszáradást meggátoljuk, és a tálcát egy üveglemezzel lefedjük. Körülbelül 8 nap múlva értékeljük, amikor a kontrollban a lárvák kikeltek.

25 Ebben a vizsgálatban igen jó kikelést gátló hatást értünk el a 128, 131, 132, 133 és 139 sorszámú vegyületek 0,005 tömeg% koncentrációjával. Az (A), (B) és (C) képletű vegyületek 0,1 tömeg% koncentrációban hatástalanok voltak.

E. példa

35 Szaporodási vizsgálat *Aedes aegypti* kártevővel 250 ml-es műanyag csészében 25 °C-on összekeverünk 200 ml vezetéki vizet a hatóanyagot tartalmazó készítménnyel, és ezután 20–30, harmadik vagy negyedik lárvafokozatban levő moszkítólarvát helyezünk a csészébe. A vizsgálat ideje alatt egyszer adunk nekik porított, kereskedelemben kapható díszhaleledelt (Tetramin[®]) táplálékként. Megfigyeljük az imágók beábozódását és kikelését; ez körülbelül 10–12 nap után következik be.

45 Ennél a vizsgálatnál a 7 sorszámú vegyület pusztulást kiváltó adagja 0,5 ppm körül van, a 9 sorszámú vegyületé és az (A) és (C) képletű összehasonlító vegyületeké 5 ppm körül.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Inszekticid készítmény, *azzal jellemezve, hogy* hatóanyagként 0,1–95 tömeg% (I) általános képletű N-szubsztituált azot tartalmaz – a képletben

55 R^1 jelentése hidrogén- vagy halogénatom, 1–8 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos trihalogén-alkil- vagy nitrocsoport;

R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom,

60 Q jelentése (IIa), (IIb), (IIc), (IIId) vagy (IIe) általános képletű azolcsoport, amelyekben

R^5 és R^6 jelentése hidrogén- vagy halogénatom, vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

65 R^7 hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport

port,

 R^{13} halogénatom és

X jelentése metilénecsoport vagy $-O(CH_2)_n-$ általános képletű csoport – amelyben n értéke 1, 2 vagy 3 – amennyiben Q jelentése (IIa) általános képletű azolcsoport, vagy $-OCH_2-$ képletű csoport, amennyiben Q jelentése (IIb), (IIc), (IId) vagy (IIe) általános képletű azolcsoport –

szilárd és folyékony hordozó- és hígítóanyag – előnyösen természetes és mesterséges ásványi őrlmény, alifás, aromás és ciklusos szénhidrogén, víz, ásványolaj-frakció – és felületaktív adalék – előnyösen ionos és nemionos diszpergáló-, emulgeáló- és nedvesítőszert – legalább egyikével együtt. (Elsőbbsége: 1988.05.02.)

2. Eljárás az (I) általános képletű N-szubsztituált azolok előállítására – a képletben R^1, R^2, R^3, Q és X az 1. igénypontban meghatározott – *azzal jellemezve*, hogy

a) olyan (I) általános képletű N-szubsztituált azolok előállítására, amelyek képletében Q (IIa) általános képletű csoport, X jelentése metilénecsoport, R^1, R^2 és R^3 jelentése a tárgyi körben megadott, egy (III) általános képletű p-fenoxi-benzil-származékot – Z jelentése lehasadó csoport, R^1, R^2 és R^3 jelentése a fenti – egy (IV) általános képletű imidazol – R^5 és R^6 jelentése a fenti – fémsójjával reagáltatunk; vagy

b) olyan (I) általános képletű N-szubsztituált azolok előállítására, amelyek képletében Q (IIa) általános képletű csoport, X jelentése $-O(CH_2)_2-$ vagy $-O(CH_2)_3-$ képletű csoport, R^1, R^2 és R^3 jelentése a tárgyi körben megadott, egy (V) általános képletű p-fenoxi-fenoxi-származékot – m értéke 2 vagy 3, Z jelentése lehasadó csoport, R^1, R^2 és R^3 jelentése a fenti – egy (IV) általános képletű imidazol – R^5 és R^6 jelentése a fenti – fémsójjával reagáltatunk; vagy

c) olyan (I) általános képletű N-szubsztituált azolok előállítására, amelyek képletében X jelentése $-OCH_2-$ képletű csoport, R^1, R^2, R^3 és Q jelentése a tárgyi körben megadott,

c₁) egy (VI) általános képletű p-fenoxi-fenolt – R^1, R^2 és R^3 jelentése a fenti – egy (VII) általános képletű N-metil-azollal – Z jelentése lehasadó csoport, Q jelentése a fenti – reagáltatunk bázis jelenlétében; vagy

c₂) egy (VIII) általános képletű fém-fenolátot – R^1, R^2 és R^3 jelentése a fenti – egy (VII) általános képletű N-metil-azollal – Z jelentése lehasadó csoport, Q jelentése a fenti – reagáltatunk. (Elsőbbsége: 1988.05.02.)

3. Inszekticid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,1–95 tömeg% (I) általános képletű N-szubsztituált azolt tartalmaz – a képletben

R^1 4-helyzetű hidrogén- vagy halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos trihalogén-alkil- vagy nitrocsoport,

R^2 hidrogénatom vagy 3-helyzetű halogénatom, R^3 hidrogénatom,

Q (IIa) általános képletű csoport, amelyben R^5 és R^6 hidrogén- vagy klóratom vagy metilcsoport, és

X metilénecsoport vagy $-O(CH_2)_n-$ általános képletű csoport, amelyben n értéke 1, 2 vagy 3 –

szilárd és folyékony hordozó- és hígítóanyag – előnyösen természetes és mesterséges ásványi őrlmény, alifás, aromás és ciklusos szénhidrogén, víz, ásványolajfrakció – és felületaktív adalék – előnyösen ionos és nemionos diszpergáló-, emulgeáló- és nedvesítőszert – legalább egyikével együtt. (Elsőbbsége: 1987.05.02.)

4. Eljárás az (I) általános képletű N-szubsztituált azolok előállítására – a képletben R^1, R^2, R^3, Q és X a 3. igénypontban megadott – *azzal jellemezve*, hogy

a) olyan (I) általános képletű N-szubsztituált azolok előállítására, amelyek képletében X jelentése metilénecsoport, R^1, R^2, R^3 és Q a fenti, egy (III) általános képletű p-fenoxi-benzil-származékot – Z jelentése lehasadó csoport, R^1, R^2 és R^3 a fenti jelentésű – egy (IV) általános képletű imidazol – R^5 és R^6 a fenti – fémsójjával reagáltatunk, vagy

b) olyan (I) általános képletű N-szubsztituált azolok előállítására, amelyek képletében X jelentése $-O(CH_2)_2-$ vagy $-O(CH_2)_3-$ csoport, R^1, R^2, R^3 és Q a fenti jelentésű – egy (V) általános képletű p-fenoxi-fenoxi-származékot – m értéke 2 vagy 3, Z jelentése lehasadó csoport, R^1, R^2 és R^3 a fenti jelentésű – egy (IV) általános képletű imidazol – R^5 és R^6 jelentése a fenti – fémsójjával reagáltatunk, vagy

c) olyan (I) általános képletű N-szubsztituált azolok előállítására, amelyek képletében X jelentése $-OCH_2-$ képletű csoport, R^1, R^2, R^3 és Q a fenti jelentésű, egy (VIII) általános képletű fém-p-fenoxi-fenolátot – R^1, R^2 és R^3 a fenti – egy (VII) általános képletű N-metil-azollal – Z jelentése lehasadó csoport, Q jelentése a fenti – reagáltatunk. (Elsőbbsége: 1987.05.02.)

5. Inszekticid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,1–95 tömeg% (I) általános képletű N-szubsztituált azolt tartalmaz – a képletben

R^1 hidrogén- vagy halogénatom, 1–8 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos trihalogén-alkil- vagy nitrocsoport,

R^2 és R^3 egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom,

Q (IIc) vagy (IId) képletű csoport vagy (IIb) vagy (IId) általános képletű csoport, amelyekben

R^7 1–4 szénatomos alkilcsoport, R^9 hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R^{13} halogénatom, és

X $-O-CH_2-$ csoport –

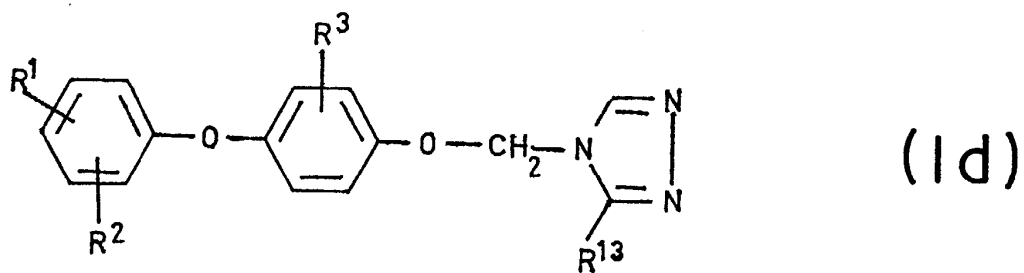
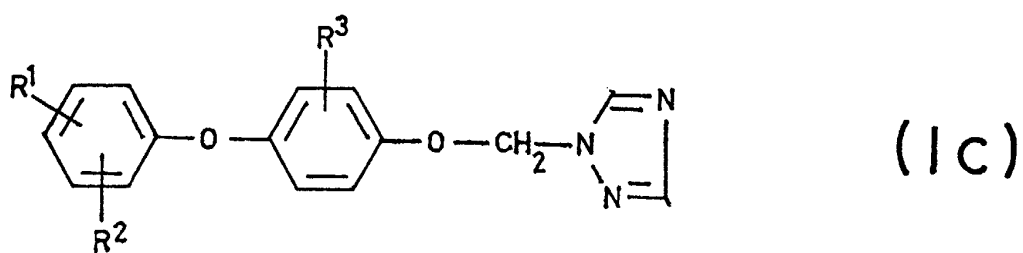
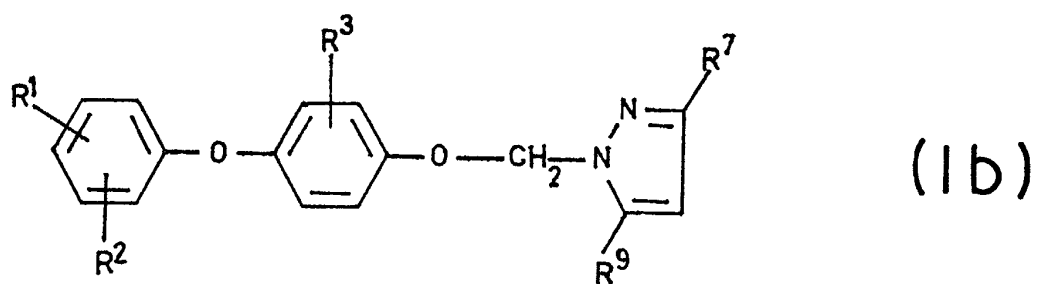
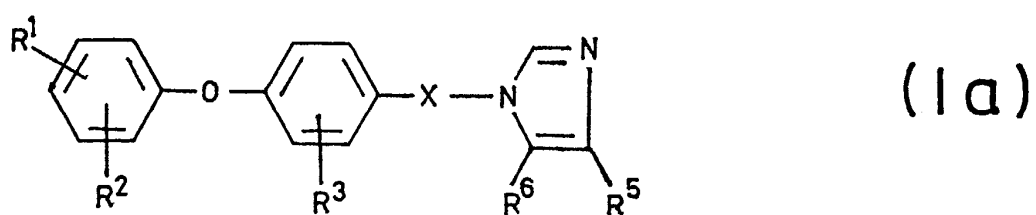
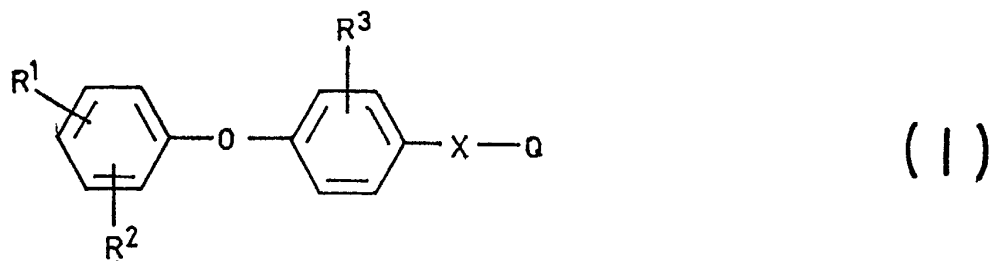
szilárd és folyékony hordozó- és hígítóanyag – előnyösen természetes és mesterséges ásványi őrlmény, alifás, aromás és ciklusos szénhidrogén, víz, ásványolaj-frakció – és felületaktív adalék – előnyösen ionos és nemionos diszpergáló-, emulgeáló- és nedvesítőszert – legalább egyikével együtt. (Elsőbbsége: 1988.01.23.)

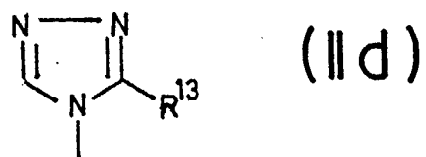
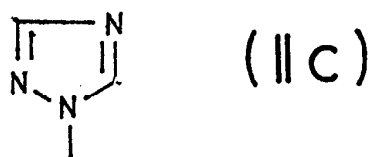
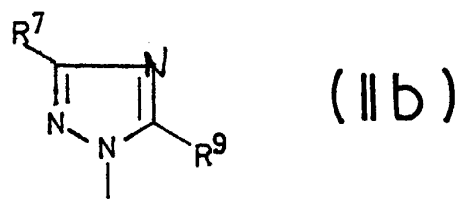
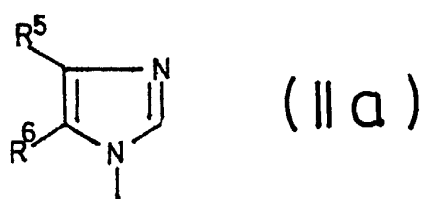
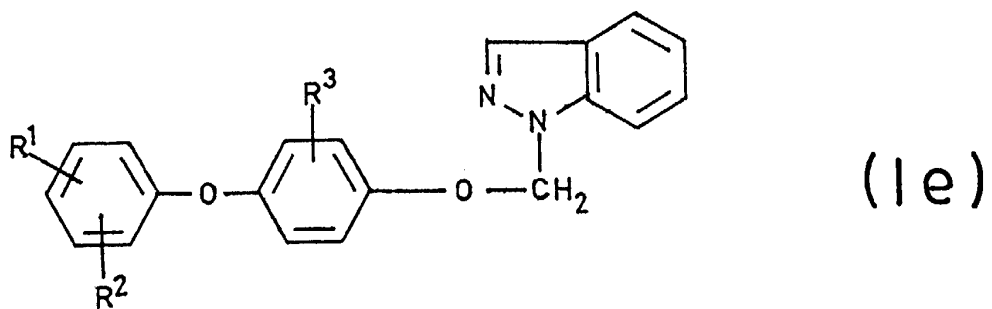
6. Eljárás az (I) általános képletű N-szubsztituált azolok előállítására – a képletben R^1, R^2, R^3, Q és X az 5. igénypontban meghatározott – *azzal jellemezve*, hogy

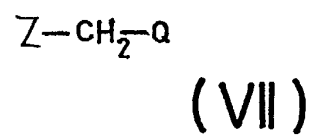
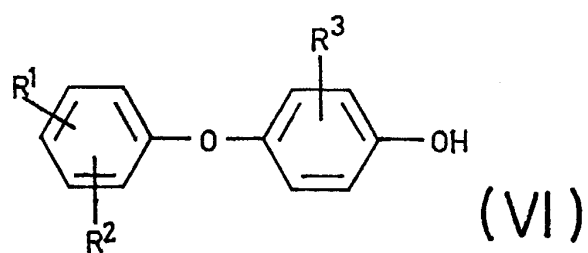
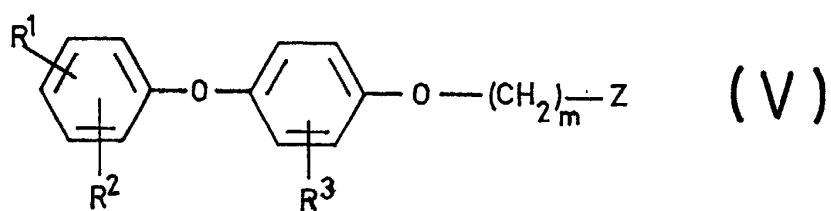
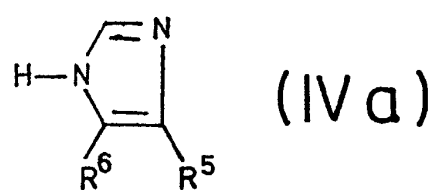
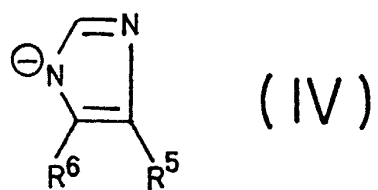
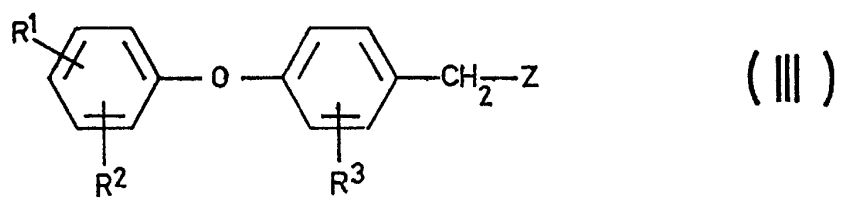
a) egy (VI) általános képletű p-fenoxi-fenolt – R^1, R^2 és R^3 a fenti – egy (VII) általános képletű N-metil-azollal – Z lehasadó csoport, Q a fenti – reagáltatunk bázis jelenlétében, vagy

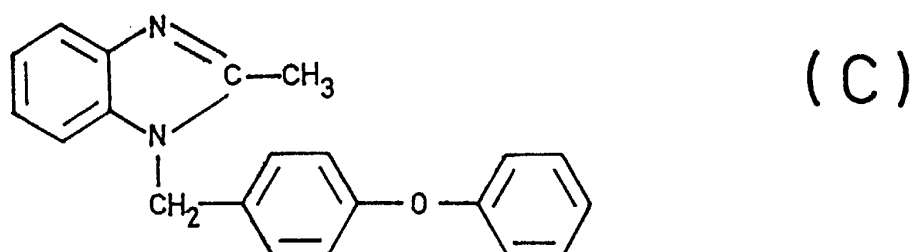
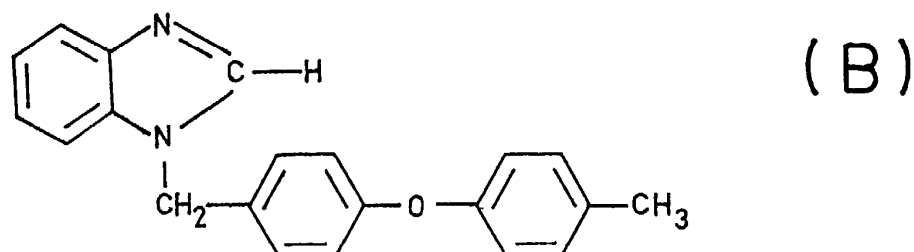
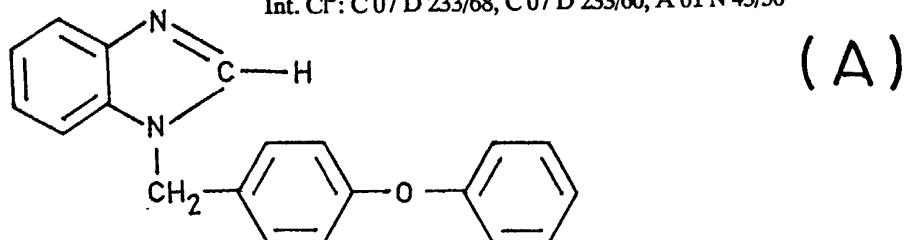
b) egy (VIII) általános képletű fém-fenolátot –
 R^1 , R^2 és R^3 a fenti – egy (VII) általános képletű

N-metil-azollal – Z jelentése lehasadó csoport, Q a
fenti – reagáltatunk. (Elsőbbsége: 1988.01.23.)

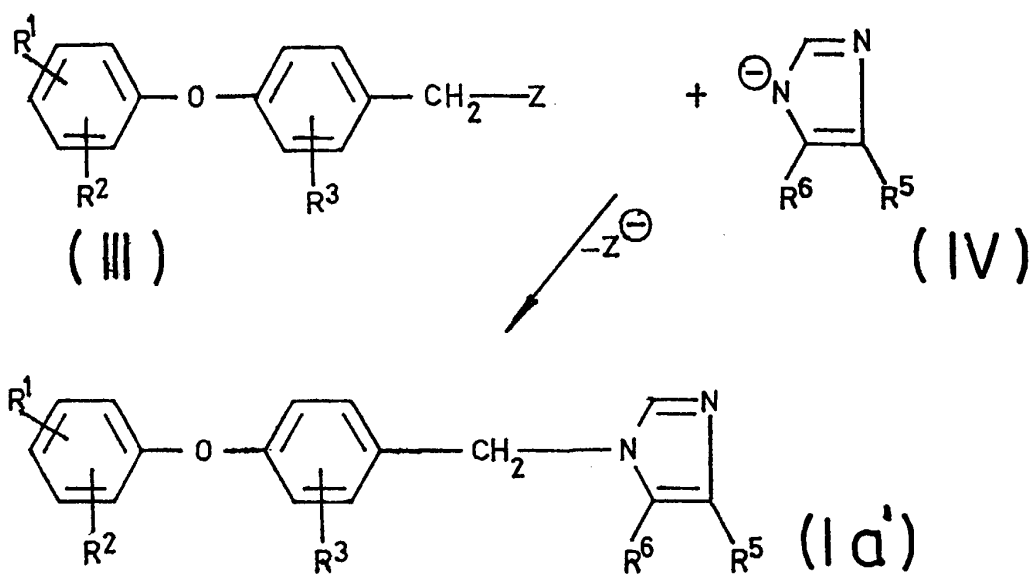




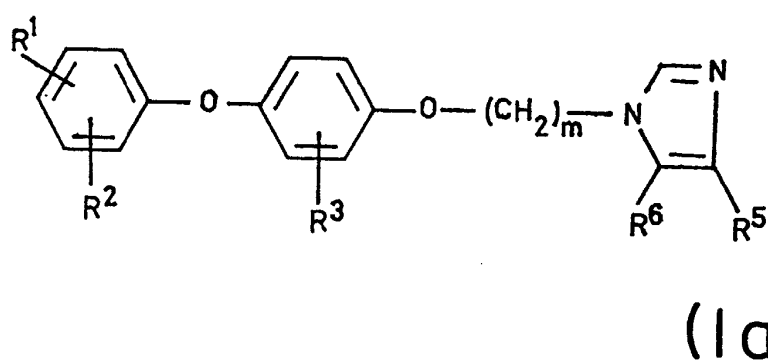
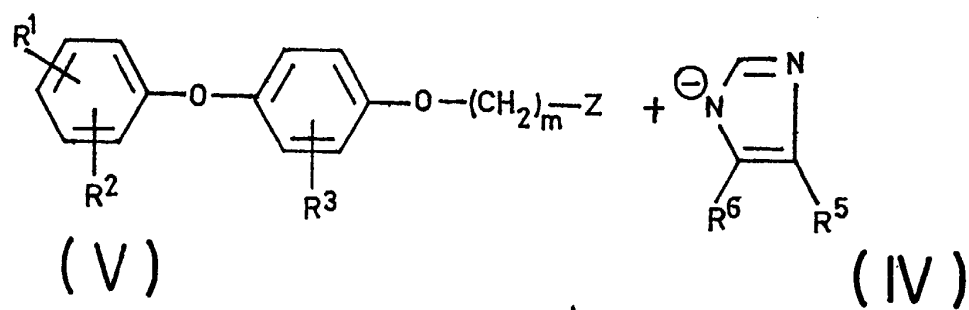




[A]

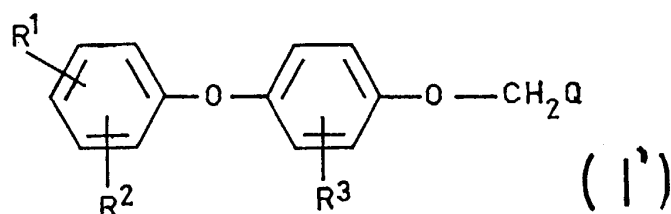
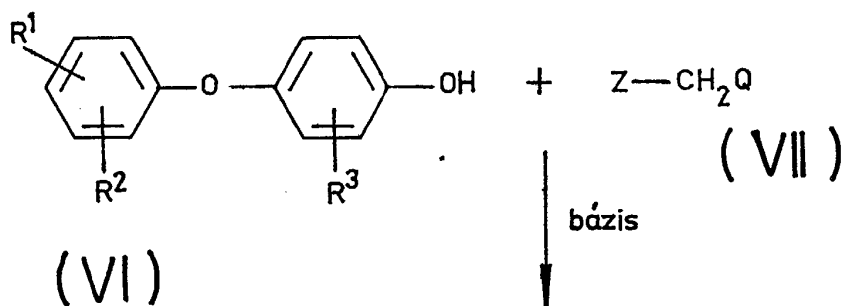


[B]

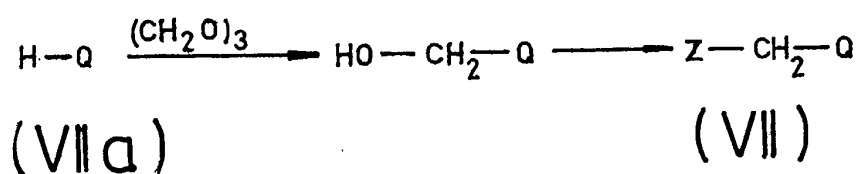


(X = -O(CH₂)_n-,
 m = 2 vagy 3)

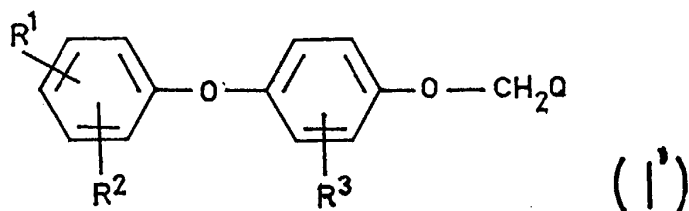
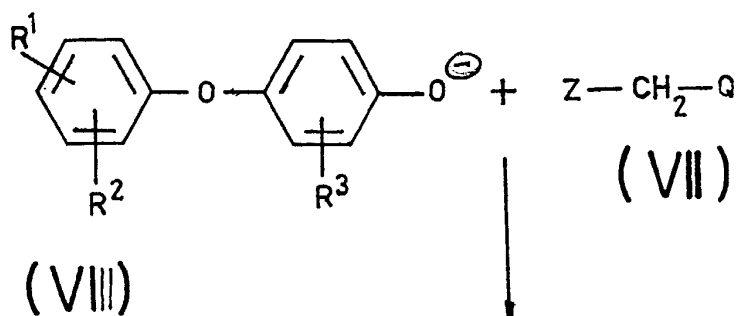
[C]



[D]



[E]



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
Felelős kiadó: dr. Szvoboda Gabriella

KÓDEX