

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 192 627

A bejelentés napja: (22) 84. 12. 05.

(21) 4527/84

A bejelentés elsőbbsége:

(33)
CH

(32)
83. 12. 06.
83. 04. 18.

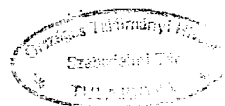
(31)
6509/83-6
1948/84-3

A közzététel napja: (41) (42) 85. 10. 28.

Megjelent: (45) 89. 01. 10.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₄

A 01 N 37/18
C 07 C 103/30



Feltaláló(k): (72)

Dr. BÖHNER Beat vegyész, Binningen, dr. REMPFER
Hermann vegyész, Ettingen, dr. SCHURTER Rolf vegyész,
Binningen, CH

Szabadalmaz: (73)

CIBA-GEIGY AG., Bazel, CH

(54)

2-FENOXI-PROPIONSÁV-N-CIANO-AMID-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ
HERBICID KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS 2-FENOXI-PROPIONSÁV-N-CIANO-
AMID-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárásokkal előállított 2-fenoxi-propionsav-N-ciáno-amid-származékok

(I) általános képletében

R hidrogénatomot, 1-4 szénatomos alkilcsoportot,
3-4 szénatomos alkenilcsoportot, vagy 2-4 szénatomos alkoxi-alkil-csoportot jelent és
T jelentése (T₁) általános képletű csoport, a képletben

X jelentése klóratom, vagy trifluor-metil-csoport,

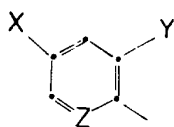
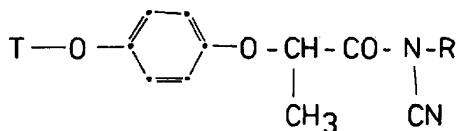
Y jelentése hidrogén-, fluor- vagy klóratom, és

Z nitrogénatom vagy metincsoport vagy

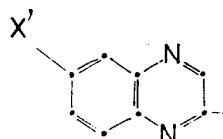
(T₂) általános képletű csoport, a képletben

X' jelentése fluor- vagy klóratom, vagy

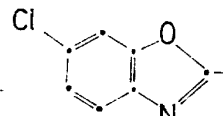
(T₃) képletű csoport.



(T₁)



(T₂)



(T₃)

A találmány 2-fenoxi-propionsav-N-ciano-amid származékok előállítására és ezeknek a vegyületeknek egy részét hatóanyagként tartalmazó herbicid készítményekre vonatkozik.

A találmány szerinti eljárással előállított 2-fenoxi-propionsav-N-cián-o-amid-származékok az (I) általános képletnek felelnek meg.

A képletben

- R hidrogénatomot 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 3–4 szénatomos alkenilcsoportot, vagy 2–4 szénatomos alkoxi-alkil-csoportot jelent és
T jelentése (T_1) általános képletű csoport, a képletben
X jelentése klóratom, vagy trifluor-metil-csoport,
Y hidrogén-, fluor- vagy klóratom,
Z nitrogénatom vagy metincsoport ($-\text{CH}_2$), vagy
(T_2) általános képletű csoport, a képletben
X' jelentése fluor-vagy klóratom, vagy
(T_3) képletű csoport.

A szakirodalomból, így például a 2 433 067, a 2 531 643, a 2 639 796, a 2 640 730 és a 3 004 770 számú német szövetségi köztársaságbeli nyilvánosságra hozatali iratokból már ismertek egyes herbicid hatású 2-fenoxi-propionsav-amidok, melyek a fenilgyűrű para-helyzetében további helyettesítőt hordoznak.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a találmány szerinti új hatóanyagok felülmúlják az irodalomban leírt hasonló szerkezetű vegyületek herbicid hatását a haszonnövény-kultúrákat károsító gyomok szelektív irtása tekintetében.

Az (I) általános képletben levő R és T szimbólumok a találmány keretein belül például az alábbi helyettesítőket jelenthetik: R általában hidrogénatomot, metilcsoportot, etilcsoportot, izopropilcsoportot, n-propilcsoportot, a butilcsoport, lehetséges 4 izomerje közül bármelyiket, továbbá allilcsoportot, metallilcsoportot, 2-butenilcsoportot, 3-butenilcsoportot, valamint metoxi-metil-, metoxi-etil-, etoxi-metil- vagy etoxietil-csoportot jelent, míg T jelentése általában legalább egy X szubsztituenssel helyettesített fenilcsoport, 2-piridinilcsoport, 2-kinoxalinilcsoport, 2-benzoxazolilcsoport R előnyösen hidrogénatomot vagy 1-4 szénatomos alkilcsoportot vagy 2-4 szénatomos alkoxi-alkil-csoportot jelent és T előnyös jelentése 2-benzoxazolil-csoport vagy 2-kinoxalinil-csoport.

Jó és szelektív herbicid hatásuk miatt az (I) általános képletű vegyületek közül azokat emeljük ki, melyekben vagy

- a) R hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, vagy amelyekben
- b) T egy (T_1) általános képletű csoport, vagy amelyekben
- c) T egy (T_2) általános képletű csoportot képvisel, vagy ahol
- d) T egy (T_3) képletű csoportot jelent.

Az a) alcsoporton belül azok a vegyületek előnyösek, melyekben R 1-4 szénatomos alkilcsoport, a b) alcsoportban pedig azok, melyekben X trifluor-metil-csoport, Y hidrogénatom és Z metincsoport, vagy ahol X trifluor-metil-csoport, Y hidrogénatom és Z nitrogénatom, vagy ahol X és Y klóratom és Z

nitrogénatom, vagy ahol X klóratom, Y fluoratom és Z nitrogénatom (név szerint lásd az alábbiakban).

A c) alcsoportban azok a vegyületek előnyösek, melyekben X' fluoratom vagy klóratom.

- 5 Az (I) általános képletű vegyületek különösen előnyös alcsoportjaira jellemző, hogy R valamilyen 1-4 szénatomos alkilcsoportot és T 4-(trifluor-metil)-fenil-csoportot, vagy 5-(trifluor-metil)-piridin-2-il-csoportot, vagy 3,5-diklór-piridin-2-il-csoportot, vagy 5-
10 -klór-3-fluor-piridin-2-il-csoportot képvisel, és az utolsónak felsorolt típusú vegyületek egészen különös módon előnyösek; vagy pedig R 1-4 szénatomos alkilcsoportot és T 6-fluor-kinoxalin-2-il-csoportot vagy 6-
15 klór-kinoxalin-2-il-csoportot jelent; illetve R jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport és T 6-klór-benzoxazol-2-il-csoport.

Előnyös vegyületként név szerint az alábbiakat említjük:

- 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-metil-amid,
- 2-4-[5-(trifluor-metil)-piridin-2-il-oxi]-fenoxi-propionsav-N-ciano-N-metil-amid,
- 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-etil-amid,
- 2-[4-(6-klór-kinoxalin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-etil-amid,
- 2-[4-(6-klór-kinoxalin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-metil-amid,
- 2-[4-(6-fluor-kinoxalin-2-il-oxi)-fenoxi]-fenoxi-propionsav-N-ciano-N-etil-amid,
- 2-[4-(6-fluor-kinoxalin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-metil-amid vagy
- 2-[4-(6-klór-benzoxazol-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-(n-butil)-amid.

Az (I) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy (II) általános képletű 2-fenoxi-propionsav-halogenidet, ahol T jelentése az (I) általános képletnél megadott és Hal klóratom vagy brómatom, savmegkötőszert jelenlétében, (III) általános képletű cián-amiddal – a (III) általános képletben R jelentése az (I) általános képletnél megadott – reagáltatunk.

- Abban az esetben, ha R helyén hidrogénatomtól eltérő jelentésű helyettesítőt hordozó (I) általános képletű vegyületeket, vagy az (Ia) általános képletű vegyületeket, ahol T jelentése az (I) általános képletnél megadott R^1 1-4 szénatomos alkilcsoportot, 3-4 szénatomos alkenilcsoportot, vagy 2-4 szénatomos alkoxi-alkil-csoportot jelent, kívánjuk előállítani, eljárhatunk úgy is, hogy egy megfelelő (Ib) általános képletű vegyületet, ahol T jelentése az (I) általános képletnél megadott, savmegkötőszert jelenlétében (IV) általános képletű halogén vegyülettel – ebben a képletben R^1 jelentése az (Ia) általános képletnél megadott és Hal³ klór-, bróm vagy jódatomot jelent – reagáltatunk.

- Egy másik eljárás értelmében az (I) általános képletű vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy (V) általános képletű fenoxi-propionsav-származékot, ahol R jelentése az (I) általános képletnél megadott, savmegkötőszert jelenlétében (VI) általános képletű halogén-niddal – ebben a képletben T jelentése az (I) általános képletnél megadott és Hal¹ fluor-, klór-, bróm- vagy jódatomot jelent – reagáltatunk.

Az (I) általános képletű vegyületeket egy harmadik eljárással úgy állítjuk elő, hogy (VII) általános képletű propionsavszármazékokat, ahol R jelentése az (I) általános képletnél megadott és Hal^2 klóratomot, brómatomot, tozilcsoportot vagy mezilcsoportot jelent, savmegkötő szer jelenlétében, (VIII) általános képletű hidrokínonszármazékkal – ebben a képletben T jelentése az (I) általános képletnél megadott – reagáltatunk.

Az (I) általános képletű vegyületeket eredményező reakciókat, valamint az (Ib) $\rightarrow$ (Ia) reakciókat előnyösen aprotikus inert szerves oldószerben valósítjuk meg. Ilyen oldószerek a szénhidrogének, mint például a benzol, a toluol, a xilol vagy a ciklohexán; a klórozott szénhidrogének, mint például a metilén-diklorid, a kloroform, a tetraklór-metán vagy a klór-benzol; az éterek, mint például a dietil-éter, az etilenglikol-dimetil-éter, a dietilenglikol-dimetil-éter, a tetrahidrofuran vagy a dioxán; a nitrilek, mint például az acetonitril vagy a propionitril; valamint az amidok, mint például a dimetil-formamid, a dietil-formamid vagy az N-metil-pirrolidinon. A reakcióhőmérséklet előnyösen -20°C és $+120^\circ\text{C}$ között lehet. Bázisként különösen a tercier aminok, mint például a trimetilamin, a trietilamin, a kinuklidin, az 1,4-diaza-biciklo [2.2.2] oktán, az 1,5-diaza-biciklo [4.3.0]non-5-én vagy az 1,8-diaza-biciklo [5.4.0]undec-7-én alkalmas, de szervetlen bázisokat, így hidrideket, mint például nátriumhidridet vagy kalcium-hidridet; hidroxidokat, mint például nátrium-hidroxidot vagy kálium-hidroxidot; karbonátokat, mint például nátrium-karbonátot vagy kálium-karbonátot; valamint hidrogén-karbonátokat, mint például kálium-hidrogén-karbonátot vagy nátrium-hidrogén-karbonátot is alkalmazhatunk bázisként.

A (II), (III), (IV), (VI) és (VIII) általános képletű köztitermékek nagyrészt ismertek, vagy azok az ismert eljárásokkal analóg módon előállíthatók.

Az (V) és a (VII) általános képletű köztitermékek új vegyületek és ezeket kifejezetten az (I) általános képletű vegyületek szintéziséhez fejlesztettük ki, illetve állítottuk elő.

A (VII) általános képletű propionsav-származékokat úgy állítjuk elő, hogy (IX) általános képletű propionsav-halogenidet, ahol Hal^2 jelentése a (VII) általános képletnél megadott és Hal^4 klóratomot vagy brómatomot képvisel, savmegkötő szer jelenlétében (X) általános képletű vegyülettel – ebben a képletben R jelentése a (VII) általános képletnél megadott – reagáltatunk.

A fenti módszer egyik változata értelmében úgy is eljárhatunk, hogy először (VIIa) általános képletű vegyületet állítunk elő a (IX) általános képletű propionsav-halogenid és a (XI) képletű vegyület savmegkötő szer jelenlétében végrehajtott reagáltatásával, majd a (VIIa) általános képletű vegyületeket kívánt esetben egy olyan alkilező reagenssel reagáltatjuk, amely a (IV) általános képletnél meghatározott R^1 helyettesítő bevitelére alkalmas.

Az (V) általános képletű köztitermékeket a (VII) általános képletű vegyületekből kiindulva úgy állítjuk elő, hogy ezeket a (VII) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében, 4-(benzil-oxi)-fenollal reagáltatjuk, majd az így kapott (XII) általános képletű köztiterméket, ahol R jelentése az (I) általános képlet-

nél megadott, hidrogénező katalizátor, mint például palládium/szén jelenlétében hidrogénnel reagáltatjuk.

A (IX), (X) és (XI) általános képletű kiindulási vegyületek ismertek, vagy azok ismert módszerek alkalmazásával előállíthatók. A (XII) általános képletű új köztitermékeket kifejezetten az (I) általános képletű vegyületek szintézisének céljaira fejlesztettük ki, illetve állítottuk elő.

Az (V) és a (VII) általános képletű új köztitermékek előállítása ismert módszerekkel történik és a reakciókörülményeket mindig az alkalmazott reagensek tulajdonságainak megfelelően választjuk meg.

Az (Ic) általános képletnek megfelelő vegyületeket, ahol R és X jelentése az (I) általános képletnél megadott, egy újszerű eljárással úgy állíthatók elő, hogy

a) valamely (XIII) általános képletű 3-nitro-piridint, ahol X jelentése az (I) általános képletnél megadott és Hal^5 fluor-, klór- vagy brómatom, valamilyen bázis jelenlétében hidrokínonnal reagáltatunk és így egy (XIV) általános képletű vegyületet kapunk, majd ezt a köztiterméket egy fémkatalizátor jelenlétében (XV) általános képletű aminovegyületté diazotálunk, és egy fluorozó reagenssel, előnyösen hidrogén-fluoriddal (XVI) általános képletű vegyületté alakítjuk át, és a kapott (XVI) általános képletű vegyületet bázis jelenlétében (VII) általános képletű propionsavszármazékkal reagáltatjuk, vagy

b) a (XIII) általános képletű 3-nitro-piridint bázis jelenlétében (XVII) általános képletű propionsav-észterrel, ahol Alkil 1-4 szénatomos alkilcsoportot képvisel, reagáltatjuk, majd az így kapott (XVIII) általános képletű köztiterméket fémkatalizátor jelenlétében (XIX) általános képletű aminovegyületté redukáljuk, ezt követően a köztiterméket (XIX) diazotáljuk és egy fluorozó reagenssel előnyösen hidrogén-fluoriddal (XX) általános képletű vegyületté alakítjuk át, ezt az észtert elszappanosítjuk, majd halogénező szerrel, (IIa) általános képletű 2-fenoxi-propionsav-halogeniddé alakítjuk át – a (IIa) általános képletben Hal^1 és X jelentése a (II) általános képletnél megadott – és ezt a halogenidet bázis jelenlétében egy (III) általános képletű cián-amiddal reagáltatjuk.

A fenti eljárás egyik változata értelmében a (XVIII) általános képletű köztitermékeket úgy is előállíthatjuk, hogy (XIV) általános képletű vegyületet valamilyen bázis jelenlétében egy (XXI) általános képletű propionsav-észterrel, ahol Hal^6 klór- vagy brómatom és Alkil valamilyen 1-4 szénatomos alkilcsoport, reagáltatunk.

Az ismert reakciólépéseket a szakirodalomból ismert reakciókörülmények között valósítjuk meg: ez vonatkozik például az alkalmazott katalizátorokra, oldószerekre is a reakció-hőmérsékletre.

A (XIII) és a (XVII) általános képletű kiindulási vegyületek ismertek.

A további feldolgozásra kerülő (XIV), (XV) és (XVIII) általános képletű köztitermékek új vegyületek és ezeket kifejezetten az (Ic) általános képletű vegyületek szintéziséhez fejlesztettük ki.

Ugyancsak újak az olyan (IIa) általános képletű vegyületek, ahol X halogénatomot képvisel.

Az (I) általános képletű vegyületek racémátok formájában keletkeznek, a találmány tárgyához tartozik az (I) általános képletű hatóanyagok mindkét enan-

tiomerje és ezek bármilyen elegye is. A leírásban szereplő megállapítások minden esetben racémátokra vonatkoznak, amennyiben nem említünk kifejezetten egy bizonyos izomert.

Az (I) általános képletű hatóanyagok stabil vegyületek, és a velük való bánás során különösebb szabályok betartása nem szükséges.

Az (I) általános képletű vegyületek mérsékelt mennyiségben történő alkalmazás esetén igen jó és szelektív herbicid tulajdonságokat mutatnak, különösen az egyszikű gyomnövényekkel szemben. Ez a hatás alkalmassá teszi őket a kétszikű kultúrnövényeken, főleg gyapoton, szóján, repcén, cukorrépán, takarmányrépán és napraforgón való alkalmazásra. A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületek egy részét azonban egyszikű kultúrnövényeknél, így gabonaféléseknél, mint például búza, vagy árpa esetében is alkalmazhatjuk szelektív herbicidként. Emellett még részben az olyan gyomnövények is károsodnak, melyeket mindeddig csupán az úgynevezett „totális herbicid”-ekkel lehetett irtani.

Nagyobb mennyiségben alkalmazva az (I) általános képletű hatóanyagok ilyen totális herbicid hatást fejtenek ki.

Megállapítottuk, hogy a találmány szerinti vegyületek szelektív herbicid hatása mind a preemergens, mind a posztemergens alkalmazás esetén bekövetkezik. A szóban forgó hatóanyagokat ennél fogva gyomnövények és különösen a káros fűfélések szelektív irtására egyforma sikerrel alkalmazhatjuk, mind a kikelés előtti, mind a kikelés utáni stádiumban.

A találmány az olyan herbicid készítményekre is vonatkozik, melyek valamilyen (I) általános képletű új hatóanyagot tartalmaznak.

Az (I) általános képletű vegyületeket a készítmények előállításához szokásosan használt segédanyagokkal együtt alkalmazzuk és a hatóanyagot ismert módon, például emulziókonzentrátumokká, közvetlenül kipermetezhető oldatokká, hígítható oldatokká, híg emulziókká, permetezőporokká vagy oldható porokká, porozószerkekké, granulátumokká vagy pl. polimer anyagokba történő beágyazás útján előállított készítményekké dolgozzuk fel. Az alkalmazás módját, így például a permetezést, a köddel végzett kezelést, a porozást, a szórást vagy az öntözést csakúgy mint magának a készítménynek a kiválasztását a kívánt célnak és az adott körülményeknek megfelelően választjuk meg.

A készítményeket, vagyis az (I) általános képletű hatóanyagokat és szilárd vagy folyékony hordozó anyagokat tartalmazó szereket, összeállításokat vagy kombinációkat ismert módszerekkel állítjuk elő. Így például a hatóanyag(oka)t alaposan összekeverjük és/vagy összeőröljük a vivőanyagokkal, mint például az oldószerekkel, a szilárd hordozóanyagokkal és adott esetben a felületaktív vegyületekkel (tenzidekkel).

Oldószerként az alábbiak alkalmazhatók: aromás szénhidrogének, különösen a 8-12 szénatomos vegyületeket tartalmazók, mint például a xilolegyek és a helyettesített naftalinok; ftálsavészterek, mint például a dibutil-ftalát vagy a dioktil-ftalát; alifás és cikloalifás szénhidrogének, mint például a ciklohexán vagy a paraffinok; alkoholok glikolok és ezek étereit vagy észtereit, mint például az etanol, az etilénlikol,

az etilénlikol-monometil-éter, az etilénlikol-monometil-éter; ketonok, mint például a ciklohexanon; erősen poláros oldószerek, mint például az N-metil-2-pirrolidon, a dimetil-szulfoxid vagy a dimetil-formamid; valamint az adott esetben epoxidált növényi olajok, mint például az epoxidált kókuszdióolaj vagy szójaolaj. Oldószerként még a víz is alkalmazható.

Szilárd hordozóanyagként – például a porozószerkekhöz és a diszpergálható porokhoz – rendszerint valamilyen természetes közetport vagy közetörleményeket használunk, ilyenek például a kalcit, a talkum, a kaolin, a montmorillonit és az attapulgit. A fizikai tulajdonságok javítása céljából még nagydiszperzitású kovasavat vagy valamilyen nagydiszperzitású és szívóképes polimerizátumot is hozzáadhatunk a keverékhez. Adszorptív tulajdonságú szemcsés granulátumhordozóként porózus szerkezetű anyagok használhatók; ilyen például a habkő, a téglatörmelék, a szepiolit vagy a bentonit, míg adszorptív tulajdonságú nem rendelkező hordozóanyagként például kalcitot vagy homokot használunk. Mindezekben túlmenően még számos, előre granulált, szerves vagy szerves eredetű anyagot, így különösen dolomitot vagy aprított növényi eredetű hulladékokat is használhatunk.

Felületaktív vegyületeként a formálni kívánt (I) általános képletű hatóanyagtól függően nemionos, kationaktív és/vagy anionaktív tenzidek alkalmazhatók, melyek jó emulgeáló, diszpergáló és nedvesítő tulajdonságokkal rendelkeznek. A tenzidek körébe a tenzidelegyeket is bele kell érteni.

Az alkalmas anionos tenzidek például úgynevezett vízben oldható szappanok és ugyancsak vízben oldható szintetikus felületaktív vegyületek egyaránt lehetnek.

Szappanok alatt például a magasabb molekulásulú (10–22 szénatomot tartalmazó) zsírsavak alkálifém-, alkáliföldfém- vagy adott esetben helyettesített ammóniumsóit, mint például az olajsav vagy a sztearinsav nátriumsóját vagy káliumsóját értjük, de ide tartoznak még a természetes eredetű zsírsavelegekből, mint pl. a kókuszdió- vagy faggyúolajból készített szappanok, valamint a zsírsavak metil-aurin-sóit is érdemes megemlíteni.

Mégis gyakrabban az úgynevezett szintetikus tenzideket, különösen a zsírszulfonátokat, a zsírszulfátokat, a szulfonált benzimidazolszármazékokat, vagy az alkil-aril-szulfonátokat alkalmazzuk.

A zsírszulfonátokat vagy a zsírszulfátokat rendszerint alkálifém-, alkáliföldfém- vagy adott esetben helyettesített ammóniumsók alakjában használjuk. Ezekben az alkilcsoport 8-22 szénatomos és ebbe az acilcsoportokban levő alkilcsoportokat is bele kell érteni. Ilyenek például a ligninszulfonsav nátrium- vagy káliumsója, a dodecil-alkohol kénsavas észtereinek nátrium- vagy káliumsója, vagy a természetes eredetű zsírsavakból készített zsíralkohol-szulfát-elegyek nátrium- vagy káliumsója. Ide tartoznak még a zsíralkohol – etilén-oxid-adduktumok kénsavas észtereinek vagy szulfonsavszármazékainak sói. A szulfonált benzimidazolszármazékok előnyösen két szulfonsavcsoportot és egy 8-22 szénatomos zsírsavmaradékot tartalmaznak. Az alkil-aril-szulfonátok közül például éppen a dodecil-benzolszulfonsav, a dibutil-naftalinszulfonsav vagy egy naftalinszulfonsav-formalde-

hid-kondenzátum nátriumsóját, kalciumsóját vagy trietanol-aminnal képezett sóját említjük meg.

Mindezekon túlmenően alkalmazhatók még a megfelelő foszfátok is, ilyenek például egy p-nonil-fenol-(4-14) etilén-oxid-adduktum foszforsavas észterének sói, vagy pedig az u. n. foszfolipidek.

Nemionos tenzidként alkalmasak elsősorban az alifás vagy cikloalifás alkoholok poliglikol-éter-származékai telített vagy telítetlen zsírsavakkal és alkil-fenollokkal, melyek 3-10 glikoléter-csoportot és az (alifás) szénhidrogénnyel 8-20, míg az alkil-fenol alkil-résében 6-18 szénatomot tartalmaznak.

További alkalmas, nemionos tenzidek a 20–250 etilén-glikol-éter-csoportot és 10–100 propilén-glikol-éter-csoportot tartalmazó, vízben oldható poli(etilén)-adduktumok polipropilén-glikolra, az etilén-diamino-polipropilén-glikolok és az alkil-láncban 1–10 szénatomot tartalmazó etilén-diamino- és alkil-polipropilén-glikolok. Az említett vegyületek propilén-glikol-egységeként rendszerint 1-5 etilén-glikol-egységet tartalmaznak.

Az ilyen ionos tenzidekre példaképpen a nonil-fenol-poli(etoxi-etanolokat), a ricinusolaj-poliglikol-étert, a polipropilén-poli(etilén-oxid)-adduktumokat, a tributil-fenoxi-poli(etoxi-etanol), a polietilén-glikolt és az oktil-fenoxi-poli(etoxi-etanol) nevezzük meg.

A fentiekon túlmenően még a poli(oxi-etilén)-szorbitán-zsírsavészterek is alkalmazhatók, ilyen például a poli(oxi-etilén)-szorbitán-trioleát.

Kationos tenzidként főleg olyan kvaterner ammóniumsókat használunk, melyek N-szubsztituensként legalább egy 8-22 szénatomos alkilcsoportot és további helyettesítőket egy vagy több rövidszénláncú, adott esetben halogénezett alkilcsoportot, benzilcsoportot vagy hidroxil-(rövidszénláncú)-alkilcsoportot tartalmaznak. A sók előnyösen halogenidek, metil-szulfátok vagy etil-szulfátok. Ilyen tenzid például a sztearil-trimetil-ammónium-klorid vagy a benzil-di-(2-klór-etil)-etil-ammónium-bromid.

A formálási technológiában szokásosan alkalmazott tenzideket egyébként – többek között – az alábbi publikációk ismertetik:

„Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual” MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Stache „Tensid-Taschenbuch” 2. kiadás, Hanser-Verlag, München/Wien, 1981.

M. és J. Asc. „Encyclopedia of Surfactants” Vol. I–III, Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1980–81.

Az agrokémiai készítmények rendszerint 0,1–95 tömeg% és különösképpen 0,1–80 tömeg% (I) általános képletű hatóanyagot, továbbá 99,9–1 tömeg% szilárd vagy folyékony hordozó anyagot, valamint 0–25 tömeg%, különösen 0,1–25 tömeg% tenzidet tartalmaznak.

Különösen előnyösek az alábbi összetételű készítmények, ahol a százalék, mindig tömegszázalékot jelent:

Emulgeálható koncentrátumok

Hatóanyag	1–20%,	előnyösen 5–10%
Felületaktív szer	5–30%,	előnyösen 10–20%
Folyékony hordozóanyag	50–94%,	előnyösen 70–85%

Poralakú készítmények

Hatóanyag	0,1–10%,	előnyösen 0,1–1%
Szilárd hordozóanyag	99,9–90%,	előnyösen 99,9–99%

Szuszpenzió-koncentrátumok

Hatóanyag	5–75%,	előnyösen 10–50%
Víz	94–25%,	előnyösen 90–30%
Felületaktív szer	1–40%,	előnyösen 2–30%

Nedvesíthető porok

Hatóanyag	0,5–90%,	előnyösen 1–80%
Felületaktív szer	0,5–20%,	előnyösen 1–15%
Szilárd hordozóanyag	5–95%,	előnyösen 15–90%

Granulátumok

Hatóanyag	0,5–30%,	előnyösen 3–15%
Szilárd hordozóanyag	99,5–70%,	előnyösen 97–85%

Amíg kereskedelmi áruként inkább a koncentrált készítmények előnyösek, addig a készítmény felhasználása rendszerint hígított állapotban történik. A készítményeket egészen 0,001 tömeg% hatóanyag-tartalomig hígíthatjuk. A felhasznált mennyiség rendszerint 0,01–10 kg hatóanyag, előnyösen 0,025–5 kg hatóanyag hektáronként.

A készítmények további hozzátétanyagokat, így stabilizátorokat, habzsgátlókat, a viszkozitás szabályozására alkalmas szereket, kötőanyagokat, tapadást fokozó szereket, továbbá trágyázószereket is tartalmazhatnak valamint – speciális hatások elérése céljából – egyéb más hatóanyagokkal is összekeverhetők.

Kémiai (K) előállítási példák:

45 K. 1. példa

2-[4-(trifluor-metil)-fenoxi]-fenoxi]-propionsav-N-ciano-amid (1.4 számú vegyület)

10,4 (0,1575 mól) 85 tömeg%-os kálium-hidroxidot feloldunk 75 ml vízben. 20 °C hőmérsékleten hozzáadunk 3,5 g (0,0825 mól) ciano-amidot és a tisztá, színtelen oldatot 10 °C-ra lehűtjük. Ezt követően hozzácsepegtetjük 25,8 g (0,075 mól) 2-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-fenoxi]-propionsav-klorid 15 ml acetonnal készített oldatát olyan ütemben, hogy a reakcióelegy hőmérséklete ne lépje túl a 15 °C-t. Ezután a reakcióelegyet az utóbb említett hőmérsékleten 45 percig keverjük, majd 5 °C-on hozzácsepegtetünk 9 g (0,09 mól) 37 tömeg%-os vizes sósavat. A termék clajos anyag formájában kiválik és álláskor 30 percen belül kristályossá válik. A színtelen kristályokat kiszűrjük és vízzel mossuk. Difoszfor-pentaoxid felett végzett szárítás után 24,9 g 2-4-(trifluor-metil)-fenoxi]-fenoxi]-propionsav-N-ciano-amidot kapunk, ami az elméleti kitermelés 95,0%-ának felel meg. A vegyület olvadáspontja: 125–127 °C.

K. 2. példa

2- {4-[4-(trifluor-metil)-fenoxi]-fenoxi} -propionsav-N-ciano-N-metil-amid (1.3 számú vegyület)

17,5 g (0,05 mól) 2- {4-[4-(trifluor-metil)-fenoxi]-fenoxi} -propionsav-N-ciano-amidot feloldunk 60 ml metil-etil-ke-tonban és az oldatot 7,6 g (0,055 mól) kálium-karbonáttal 30 percig visszafolyatás közben forraljuk. A kapott színtelen szuszpenzióhoz 30 °C hőmérsékleten hozzáadunk 3,6 ml (0,057 mól) metil-jodidot és az elegyet további 2 órán keresztül az említett hőmérsékleten keverjük. Ezután a reakcióelegyet szűrjük és a szűrletet bepároljuk. Az olajos maradékot szilikagélén, petroléter – etil-acetát térfogatarányú (3:1) eleggyel kromatografáljuk, majd a főfrakció bepárlásával színtelen tiszta olaj alakjában 10,9 g 2- {4-[4-(trifluor-metil)-fenoxi]-fenoxi} -propionsav-N-ciano-N-metil-amidot kapunk. Ez megfelel az elméleti kitermelés 59,9%-ának; $n_D^{25} = 1,5228$.

K. 3. példa

2-[4-(6-klór-benzoxazol-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-butil-amid (2.4 számú vegyület)

a) 2-bróm-propionsav-N-ciano-N-metil-amid

10,5 g (0,25 mól) cian-amidot feloldunk 250 ml 2 n kálium-hidroxid-oldatban, majd az oldatot +10 °C-ra lehűtjük. Ezen a hőmérsékleten hozzácsepegtünk 26,5 ml (0,25 mól) 2-bróm-propionsav-bromidot és a reakcióelegyet egy óra hosszat ugyanezen a hőmérsékleten keverjük, majd 16,8 g (0,2 mól) nátrium-hidrogén-karbonátot adunk hozzá. Ezt követően az elegyhez 20 °C hőmérsékleten hozzácsepegtünk 63 g (0,5 mól) dimetil-szulfátot. 4 órán át végzett keverés után a reakcióelegyet metilén-dikloriddal extraháljuk, az egyesített szerves fázisokat nátrium-szulfáttal szárítjuk és bepároljuk. Így 27,5 g nyers termék marad vissza. Ebből vákuumdesztilláció útján 13,6 g (az elméleti kitermelés 28,5%-a) 2-bróm-propionsav-N-ciano-N-metil-amidot kapunk, melynek forráspontja: 45–47 °C/0,008 mbar.

b) 2-(4-benzil-oxi-fenoxi)-propionsav-N-ciano-N-metil-amid

20,0 g (0,1 mól) hidrokinon-monobenziléter és 16,5 g (0,12 mól) kálium-karbonát 200 ml dimetil-formamiddal készült oldatához erős keverés közben 19,1 g (0,1 mól) 2-bróm-propionsav-N-ciano-N-metil-amidot csepegtetünk. Az enyhén exoterm reakció lezajlása után a reakcióelegyet 3 órán át 40 °C-ra melegítjük. Ezt követően a kivált sókat kiszűrjük és a szűrletet bepároljuk. A maradékot éterben oldjuk és híg nátrium-hidroxid-oldattal kirázzuk. A szerves fázist nátrium-szulfáttal szárítjuk, majd az oldószert elpárologtatjuk és a kapott maradékot vákuumban desztilláljuk. Ilyen módon 19,5 g 2-(4-benzil-oxi-fenoxi)-propionsav-N-ciano-N-metil-amidot kapunk, ami az elméleti kitermelés 63%-ának felel meg. A vegyület olvadáspontja: 56–58 °C.

c) 2-(4-hidroxi-fenoxi)-propionsav-N-ciano-N-butil-amid

16,5 g (0,047 mól) 2-(4-benzil-oxi-fenoxi)-propionsav-N-ciano-N-butil-amidot, melyet a b) ponttal analóg módon állítottunk elő, 170 ml dioxánban, 1,7 g

5 tömeg%-os palládium/szén katalizátor jelenlétében hidrogénezünk. Ezt követően a katalizátort kiszűrjük és a szűrletet bepároljuk. Szilikagélén történő kromatografálással, amit etil-acetát – hexán térfogatarányú (1:3) eleggyel végzünk, színtelen olaj alakjában 7,5 g 2-(4-hidroxi-fenoxi)-propionsav-N-ciano-N-butil-amidot kapunk. Ez megfelel az elméleti kitermelés 61%-ának; $n_D^{25} = 1,5132$.

d) 4,4 g (0,017 mól) 2-(4-hidroxi-fenoxi)-propionsav-N-ciano-N-butil-amidot, 3,8 g (0,02 mól) 2,6-diklór-benzoxazol és 3,5 g (0,025 mól) kálium-karbonátot 50 ml acetonitrilben 10 óra hosszat szobahőmérsékleten keverünk. Ezt követően a sókat kiszűrjük és a szűrletet bepároljuk. Szilikagélén végzett kromatografálással, amit etil-acetát – hexán térfogatarányú (1:3) eleggyel valósítunk meg, 2-[4-(6-klór-benzoxazol-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-butil-amidot kapunk, melynek olvadáspontja: 91–92 °C.

20 K. 4. példa

2-bróm-propionsav-N-ciano-N-butil-amid

150 ml éterben levő 13,4 g (0,137 mól) butil-ciánamidhoz és 13,8 g (0,137 mól) trietil-aminhoz 15 °C hőmérsékleten cseppenként hozzáadagolunk 29,5 g (0,137 mól) 2-bróm-propionsav-bromidot. A reakcióelegyet 3 óra hosszat 20–25 °C hőmérsékleten keverjük, majd a képződött sókat kiszűrjük. A szűrletet híg sósavval kirázzuk, majd nátrium-szulfáttal szárítjuk és bepároljuk. Az olajos maradékot igen nagy vákuumban desztilláljuk. Így 22,6 g 2-bróm-propionsav-N-ciano-N-butil-amidot kapunk, ami az elméleti kitermelés 70,8%-ának felel meg. A vegyület forráspontja: 53–54 °C/0,0052 mbar.

35 K. 5. példa

2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-metil-amid (1.26 számú vegyület)

a) 4-(5-klór-3-nitro-piridin-2-il-oxi)-fenol

85,9 g (0,78 mól) hidrokinonból, 1200 ml acetonitrilből és 53,9 g (0,39 mól) kálium-karbonáttal álló elegyet 60 °C-ra melegítünk. Ezután 6 óra alatt hozzácsepegtetjük 115,8 g (0,60 mól) 2,5-diklór-3-nitro-piridin 500 ml acetonitrillel készített oldatát, majd a reakcióelegyet további 36 órán át keverjük. Ezt követően az oldószert ledesztilláljuk és a maradékot sósav és jeges víz keverékére öntjük. Metilén-dikloriddal végzett extrahálás után az egyesített szerves fázisokat magnézium-szulfát felett szárítjuk, majd aktív szénnel kezeljük, szűrjük és bepároljuk. A maradékot hexán – etil-acetát elegyből végzett kristályosítással tisztítjuk. Ilyen módon 99 g 4-(5-klór-3-nitro-piridin-2-il-oxi)-fenolt kapunk, ami az elméleti kitermelés 62%-a. A vegyület olvadáspontja: 125–126 °C.

b) 4-(3-amino-5-klór-piridin-2-il-oxi)-fenol

110,7 g (0,415 mól) 4-(5-klór-3-nitro-piridin-2-il-oxi)-fenolt feloldunk 1200 ml dioxánban, majd az oldathoz 22,0 g Raney-nikkel katalizátort adunk és az elegyet 20–25 °C közötti hőmérsékleten hidrogénez-zük. Ezt követően a katalizátort kiszűrjük, az oldatot bepároljuk és a maradékot hexánnal keverjük. Szűrés és szárítás után 96,0 g 4-(3-amino-5-klór-piridin-2-il-

-oxi)-fenolt kapunk, ami az elméleti kitermelés 98%-ának felel meg. A vegyület olvadáspontja: 174 °C.

c) 4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenol

Egy reaktorban levő 400 g (20 mól) hidrogén-fluoridhoz -8 °C és 0 °C közötti hőmérsékleten hozzáadagolunk 122,5 g (0,518 mól) 4-(3-amino-5-klór-piridin-2-il-oxi)-fenolt. Ezután egy óra leforgása alatt részletekben 37,3 g (0,540 mól) nátrium-nitritet adunk hozzá. Ezt követően a reakcióelegyet 2 óra hosszat 0 °C-on keverjük, majd egy autoklávban 55 °C-ra felmelegítjük. A hidrogén-fluorid feleslegét ledesztilláljuk, a maradékot 200 ml metilén-dikloriddal felvesszük és azt ammóniát tartalmazó jeges vízzel semlegesítjük. A szerves fázis szárítása és bepárlása után 112 g 4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenolt kapunk, melynek olvadáspontja: 97–98 °C.

d) 48,0 g (0,20 mól) 4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenolt és 38,2 g (0,20 mól) 2-bróm-propionsav-N-ciano-N-metil-amidot feloldunk 400 ml acetonitrilben, majd az oldathoz 35,9 g (0,26 mól) kálium-karbonátot és 0,33 g (0,002 mól) kálium-jodidot adunk és a reakcióelegyet 13 óra hosszat 80 °C-ra melegítjük. Ezután a csapadékot elkülönítjük és a szűrletet bepároljuk. A maradékot 500 ml metilén-dikloriddal felvesszük. Tisztítás céljából az oldatot aktív szénnel kezeljük, majd szilikagélén keresztül szűrjük. A szűrletet bepároljuk és a maradékot hexán – etil-acetát elegyből kristályosítjuk. Ilyen módon 61 g 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-metil-amidot kapunk.

K. 6. példa

2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-n-butil-N-ciano-amid (1,28 számú vegyület)

a) 2-[4-(5-klór-3-nitro-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-metil-észter

38,6 g (0,20 mól) 2,5-diklór-3-nitro-piridinből, 41,2 g (0,21 mól) 2-(4-hidroxi-fenoxi)-propionsav-metil-észterből, 400 ml acetonitrilből, 35,9 g (0,26 mól) kálium-karbonátból és 0,33 g (0,002 mól) kálium-jodidból álló reakcióelegyet 13 óra hosszat 80 °C hőmérsékletre melegítünk. Ezután a reakcióelegyet szűrjük és a szűrőn lévő anyagot acetonitrillel utána mossuk. Ezt követően a szűrletet bepároljuk és a maradékot 500 ml metilén-dikloriddal felvesszük. Ezt az oldatot 15 g aktív szénnel kezeljük, majd szilikagél-rétegen keresztül szűrjük és a kapott szűrletet bepároljuk. A maradékot hexán – etil-acetát elegyből kristályosítjuk. Így 65,7 g (az elméleti kitermelés 93,1%-a) 2-[4-(5-klór-3-nitro-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-metil-észtert kapunk, melynek olvadáspontja: 91–92 °C.

b) 2-[4-(3-amino-5-klór-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-metil-észter.

190,8 g (0,541 mól) 2-[4-(5-klór-3-nitro-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-metil-észtert feloldunk, 1,9 liter dioxánban, az oldathoz 40 g Raney-nikkel katalizátort adunk és az elegyet 20–25 °C hőmérsékleten hidrogénezzük. Ezt követően a katalizátort kiszűrjük, az oldószer ledesztilláljuk és az olajos maradékot még melegen hexánba belekeverve kristályosítjuk. A csapadékot elkülönítjük és szárítjuk. Ilyen módon 167,4 g 2-[4-(3-amino-5-klór-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-metil-észtert kapunk, ami az elmé-

ti-e számított 96%-os kitermelésnek felel meg. A vegyület olvadáspontja: 92–94 °C.

c) 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-metil-észter.

5 Egy reaktorban levő 400 g (20 mól) hidrogén-fluoridhoz -8 °C és 0 °C közötti hőmérsékleten részletekben hozzáadunk 167,4 g (0,518 mól) 2-[4-(3-amino-5-klór-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-metil-észtert. Ezután egy óra leforgása alatt hozzáadagolunk 37,3 g (0,540 mól) nátrium-nitritet, majd az elegyet további 2 órán át keverjük és ezt követően egy autoklávban lassan 55 °C-ra melegítjük. Ezután ledesztilláljuk a hidrogén-fluorid feleslegét, majd a maradékot 200 ml metilén-diklorid és jeges víz keverékébe felvesszük és ezt tömény ammóniaoldattal semlegesítjük. Ezután metilén-dikloriddal végzett háromszori extrakció, vízzel történő mosás, majd a szerves kivonatok szárítása és bepárlása útján 81,0 g (az elméleti kitermelés 48%-a) 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-metil-észtert kapunk. A vegyület olvadáspontja: 63–64 °C.

d) 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav.

67,0 g (0,206 mól) 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-metil-észter, 350 ml dioxán és 250 ml 1 n nátrium-hidroxid-oldat elegyét 2 órán keresztül 40 °C hőmérsékleten keverjük. Ezután a reakcióelegyet jég és 150 ml 2 n sósav keverékére öntjük és azt két ízben etil-acetáttal extraháljuk. A kivonatok telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk, szűrjük és bepároljuk. Ilyen módon 63,6 g 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsavat kapunk, ami az elméleti kitermelés 99%-a. A vegyület olvadáspontja: 95–97 °C.

e) 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionil-klorid

63,6 g 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsavat feloldunk 700 ml toluolban. Ebből az oldatból 200 ml toluolt ledesztillálunk, majd 90 °C-ra történő lehűtés után hozzácsépegtetünk 25 ml (0,34 mól) kén-diklorid-oxidot (tionil-klorid) és az oldatot az említett hőmérsékleten még 14 órán át keverjük. Ezt követően az oldatot 200 ml térfogatra betöményítjük és a 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionil-klorid így kapott toluolos oldatát közvetlenül felhasználjuk a következő reakciólépéshez.

f) 3,5 g (0,035 mól) trietil-amin és 3,2 g (0,033 mól) n-butil-ciano-amid 40 ml toluollal készített oldathoz jeges hűtés közben hozzácsépegtetünk 9,9 g (0,030 mól) 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionil-kloridot 30 ml toluolban oldva. 5 órán keresztül történő reagáltatás után a csapadékot elkülönítjük és a szűrletet szilikagélén végzett kromatografálással tisztítjuk. Az eluátum bepárlásával 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-(n-butil)-N-ciano-amidot kapunk sárgás színű olaj aláljában; $n_D^{25} = 1,5482$.

K. 7. példa

2R-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-etil-N-ciano-amid.

2,1 g (0,030 mól) etil-ciano-amid és 9,9 g (0,030

mól) 2R-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionil-klorid (olvadáspontja: 47–48 °C) 30 ml acetonitrillel készített oldatához külső jeges hűtés közben hozzásepegtetünk 10 ml acetonitrilben oldott 4,43 g (0,030 mól) 97%-os 1,8-diaza-biciklo [5. 4. 0] undec-7-ént. A reakcióelegyet 4 órán keresztül végzett reagáltatás után bepároljuk. Ezután szilikagélén kromatografálást végzünk, melynek során eluálószerként etil-acetát – hexán térfogatarányú (1:1) elegyet használunk és az eluátum bepárlásával megkapjuk a kívánt 2R-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-etil-N-ciano-amidot; $n_D^{25} = 1,5545$

K. 8. példa

2-[4(6-fluor-kinoxalin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-etil-amid (3,18 számú vegyület).

10 g (0,039 mól) 4-(6-fluor-kinoxalin-2-il-oxi)-fenolt, 9,6 g (0,047 mól) 2-bróm-propionsav-N-ciano-N-etil-amidot és 8,1 g (0,058 mól) kálium-karbonátot 100 ml acetonitrilben 14 óra hosszat szobahő-

mérsékleten keverjük. A kivált sókat szűréssel elkülönítjük, majd a szűrletet bepároljuk. A kapott maradékot szilikagélén, etil-acetát-hexán (1:3) térfogat arányú eleggyel kromatografáljuk. Ilyen módon 7,1 g 2-[4-(6-fluor-kinoxalin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-etil-amidot kapunk, ami az elméleti kitermelés 48%-ának felel meg. A vegyület olvadáspontja: 108–111 °C.

Analóg módon állítjuk elő az alábbi táblázatokban felsorolt köztermékeket és (I) általános képletű vegyületeket.

II. táblázat

15 Olyan (I) általános képletű vegyületek, melyekben T helyén egy (T_3) képletű csoport van

Vegyület száma	R	Fizikai adatok
2.4	$-C_4H_9-n$	Op.: 91–92 °C

I. táblázat

Olyan (I) általános képletű vegyületek, melyekben T helyén egy (T_1) általános képletű csoport van

Vegyület száma	X	Y	Z	R	Fizikai adatok
1.1	$-CF_3$	$-H$	$=N-$	$-CH_3$	$n_D^{23} = 1,5210$
1.2	$-CF_3$	$-H$	$=N-$	$-H$	Op.: 137–138 °C
1.3	$-CF_3$	$-H$	$=CH-$	CH_3	$n_D^{23} = 1,5228$
1.4	$-CF_3$	$-H$	$=CH-$	$-H$	Op.: 125–127 °C
1.5	$-Cl$	$-Cl$	$=N-$	$-CH_3$	Op.: 89–90 °C
1.6	$-Cl$	$-Cl$	$=N-$	$-H$	$n_D^{23} = 1,5774$
1.11	$-CF_3$	$-H$	$=N-$	$-C_2H_5$	Op.: 50–55 °C
1.14	$-CF_3$	$-H$	$=N-$	$-(CH_2)_2-OCH_3$	$n_D^{31} = 1,5122$
1.17	$-CF_3$	$-H$	$=CH-$	$-CH_2-CH=CH_2$	Op.: 79–80 °C
1.19	$-CF_3$	$-Cl$	$=N-$	$-H$	Op.: 93–94 °C
1.20	$-CF_3$	$-Cl$	$=N-$	$-CH_3$	Op.: 94–95 °C
1.22	$-CF_3$	$-Cl$	$=N-$	$-C_4H_9-n$	$n_D^{25} = 1,5180$
1.24	$-CF_3$	$-Cl$	$=N-$	$-(CH_2)_2-OCH_3$	$n_D^{31} = 1,5162$
1.26	$-Cl$	$-F$	$=N-$	$-CH_3$	$n_D^{35} = 1,5558$
1.27	$-Cl$	$-F$	$=N-$	$-C_2H_5$	$n_D^{25} = 1,5545$
1.28	$-Cl$	$-F$	$=N-$	$-C_4H_9-n$	$n_D^{25} = 1,5482$

Olyan (I) általános képletű vegyületek, melyekben T helyén egy (T_2) általános képletű csoport van

Vegyület száma	X'	R	Fizikai adatok
3.1	-Cl	-H	Op.: 152–154 °C
3.2	-Cl	-CH ₃	Op.: 106–108 °C
3.3	-Cl	-C ₂ H ₅	Op.: 106–111 °C
3.4	-Cl	-C ₄ H ₉ -n	Op.: 62–65 °C
3.6	-Cl	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	$n_D^{40} = 1,5794$
3.13	-F	-H	Op.: 167–169 °C
3.14	-F	-CH ₃	Op.: 141–143 °C
3.17	-F	-C ₄ H ₉ -n	Op.: 94–95 °C
3.18	-F	-C ₂ H ₅	Op.: 108–111 °C

IV. táblázat

(VII) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	Hal	R	Fizikai adatok
4.2	-Br	-CH ₃	Fp.: 45–47 °C/0,008 mbar
4.6	-Br	-C ₄ H ₉ -n	Fp.: 53–54 °C/0,0052 mbar
4.7	-Br	-C ₂ H ₅	Fp.: 40–45 °C/0,0075 mbar
4.8	-Br	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	Fp.: 85 °C/0,02 mbar

V. táblázat

(XII) általános képletű, vagy ezek hidrogénezésével kapott vegyületek

Vegyület száma	E	R	Fizikai adatok
5.1	-CH ₂ -C ₆ H ₅	-H	
5.2	-CH ₂ -C ₆ H ₅	-CH ₃	Op.: 56–58 °C
5.3	-CH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	Op.: 57–63 °C
5.4	-CH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉ -n	Op.: 108–109 °C
5.6	-H	-CH ₃	olaj
5.8	-H	-C ₄ H ₉ -n	$n_D^{25} = 1,5132$

(XVIII) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	X	Alkil	Fizikai adatok
6.1	-Cl	-CH ₃	Op.: 91–92 °C

VII. táblázat

(XIX) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	X	Alkil	Fizikai adatok
7.1	-Cl	-CH ₃	Op.: 92–94 °C
7.5	-Cl	-C ₄ H ₉ -n	olaj

VIII. táblázat

(IIa') általános képletű vegyületek, vagyis (IIa) általános képletű savhalogenidek, továbbá az ezeknek megfelelő savak és az utóbbiak alkálifémsói

Vegyület száma	X	O	Fizikai adatok
8.1	-Cl	-OH	Op.: 95–97 °C
8.7	-Cl	-Cl	olaj

IX. táblázat

(XIV) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	X	Fizikai adatok
9.1	-Cl	Op.: 125–126 °C

XI. táblázat

(XVI) általános képletű vegyület

Vegyület száma	X	Fizikai adatok
11.1	-Cl	Op.: 97–98 °C

X. táblázat

(XV) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	X	Fizikai adatok
10.1	-Cl	Op.: 174 °C

Formálási példák olyan készítményekre, amelyek (1) általános képletű, folyékony halmazállapotú hatóanyagot tartalmaznak (% = tömegszázalék)

F. 1. példa

a) Emulzió-koncentrátumok	a)	b)	c)
A hatóanyag 1.26 sz. vegyület	20%	40%	50%
Kalcium-dodecil-benzolszulfonát	5%	8%	5,8%
Ricinusolaj-poliglikol-éter (36 mól etilén-oxid)	5%	—	—
Tributil-fenol-polietilén-glikol-éter (30 mól etilén-oxid)	—	12%	4,2%
Ciklohexanon	—	15%	20%
Xilolok elegye	70%	25%	20%

A fenti koncentrátumokból vízzel történő hígítással tetszés szerint bármilyen koncentrációjú emulziót lehet készíteni.

b) Oldatok	a)	b)	c)	d)
A hatóanyag 1.1 sz. vegyület	80%	10%	5%	95%
Etilénglikol-monometil-éter	20%	—	—	—
Polietilén-glikol MG 400	—	70%	—	—
N-Metil-2-pirrolidon	—	20%	—	—
Epoxidált kókuszdióolaj	—	—	1%	5%
Benzin (forráspont: 160–190 °C)	—	—	94%	—

A fenti oldatok igen kis cseppek formájában történő felhasználásra alkalmasak.

c) Granulátumok	a)	b)	d) Porozószerke	a)	b)
A hatóanyag 3.6 sz. vegyület	5%	10%	A hatóanyag 1.27. sz. vegyület	2%	5%
Kaolin	94%	—	Nagydiszperzitású kovasav	1%	5%
Nagydiszperzitású kovasav	1%	—	Talkum	97%	—
Attapulgit	—	90%	Kaolin	—	90%

A hatóanyagot metilén-dikloridban oldjuk, az oldatot rápermetezzük a hordozóanyagra, végül az oldószert vákuumban elpárologtatjuk.

A használatra kész porozószerkeket úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot és a hordozóanyagokat igen alaposan összekeverjük.

Formálási példák olyan készítményekre, amelyek (I) általános képletű szikárd halmazállapotú hatóanyagot tartalmaznak (% = tömegszázalék)

F. 2. példa

a) Permetezőporok	a)	b)	c)
A hatóanyag 1.3 sz. vegyület	20%	60%	0,5%
Nátrium-lignin-szulfonát	5%	5%	5%
Nátrium-lauril-szulfát	3%	—	—
Nátrium-diizobutil-naftalin-szulfonát	—	6%	6%
Oktil-fenol-polietilén-glikol-éter (7–8 mól etilén-oxid)	—	2%	2%
Nagydiszperzitású kovács	5%	27%	27%
Kaolin	6,7%	—	—
Nátrium-klorid	—	—	59,5%

A hatóanyagot igen alaposan összekeverjük a hozzártanyagokkal, majd a keveréket egy alkalmas őrlőberendezésben jól megőröljük. Így olyan permetezőporokhoz jutunk, melyeket vízzel bármilyen kívánt koncentrációjú szuszpenzióvá lehet hígítani.

b) Emulzió-koncentrátumok	a)	b)
A hatóanyag 3.2. sz. vegyület	10%	1%
Oktil-fenol-polietilén-glikol-éter (4–5 mól etilén-oxid)	3%	3%
Kalcium-dodecil-benzolszulfonát	3%	3%
Ricinusolaj-poliglikol-éter (36 mól etilén-oxid)	4%	4%
Ciklohexanon	30%	10%
Xilolok elegye	50%	79%

A fenti koncentrátumokból vízzel történő hígítással tetszés szerint bármilyen koncentrációjú emulziót készíthetünk

c) Porozószerke	a)	b)	c)
A hatóanyag 1.20 sz. vegyület	5%	8%	0,1%
Talkum	95%	—	99,9%
Kaolin	—	92%	—

A használatra kész porozószerkeket úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot a hordozóanyaggal összekeverjük, majd a keveréket egy alkalmas őrlőberendezésben megőröljük.

1
d) Extrudált granulátumok

A hatóanyag 1.2. sz. vegyület	10%	1%
Nátrium-ligin-szulfonát	2%	2%
Karboximetil-cellulóz	1%	1%
Kaolin	87%	96%

A hatóanyagot összekeverjük a hozzátétanyagokkal, majd a keveréket megőröljük és vízzel megnedvesítjük. Ezután a nedves keveréket extrudáljuk, majd levegőáramban megszárítjuk.

e) Bevont granulátum

A hatóanyag 1.5. sz. vegyület	3%
Polietilénlikol MG 200	3%
Kaolin	94%

A finomra porított hatóanyagot megfelelő keverőberendezésben egyenletesen rávisszük a polietilénlikollal megnedvesített kaolinra. Ilyen módon pormentes granulátumot kapunk.

f) Szuszpenzió-konzentrátumok	a)	b)
A hatóanyag 1.17. sz. vegyület	40%	5%
Etilénglikol	10%	10%
Nonil-fenol-polietilénglikol-éter (15 mól etilén-oxid)	6%	1%
Nátrium-lignin-szulfonát	10%	5%
Karboximetil-cellulóz	1%	1%
Vizes formaldehidoldat (37%-s)	0,2%	0,2%
Szilikonolaj, 75%-os vizes emulzió formájában	0,8%	0,8%
Víz	32%	77%

A finomra őrölt hatóanyagot igen alaposan összekeverjük a hordozóanyagokkal. Így olyan szuszpenzió-koncentrátumokat kapunk, melyekből vízzel történő hígítással tetszés szerint bármilyen kívánt koncentrációjú szuszpenziót lehet készíteni.

Biológiai vizsgálati eredmények

Az (I) általános képletű hatóanyagok herbicid hatásának bemutatása céljából a vizsgálandó vegyületek 25 tömeg%-os emulziós koncentrátumát készítettük el és vízzel hígítottuk az alkalmazáshoz szükséges töménységűre.

192 627

2

a) Preemergens herbicid hatás

Az egyszikű és kétszikű kísérleti növények magvait csészékbe elvetettük és a föld felületét a hatóanyag vizes diszperziójával kezeltük. 4 kg hatóanyagot alkalmaztunk hektáronként. A kísérletet növényházban 22–25 °C hőmérsékleten és 50–70% relatív légnedvességen végeztük. A kísérleteket 3 hét elteltével befejeztük és az eredményeket az alábbiaknak megfelelően értékeltük:

- 1 a növény nem csírázott ki vagy teljesen elpusztult,
2–3 nagyon erős károsodás,
4 erős károsodás,
15 5 közepes károsodás,
6 a károsodás olyan mértékű, hogy a növény még regenerálódik,
7–8 enyhe károsodás,
9 szabályos növekedés, mint a nem kezelt növények növekedése.

b) Posztemergens hatás

25 Számos egyszikű és kétszikű gyomnövényt kikelés után (4–6 leveles stádiumban) 4 kg hatóanyag/hektár mennyiségben a hatóanyag vizes diszperziójával kezeltük és 24–26 °C-on, 45–60% relatív légnedvességen tartottuk. 15 nap elteltével az eredményeket a fentiek szerint kiértékeljük.

Az alkalmazott emulziós koncentrátum összetétele a következő:

25 tömeg% hatóanyag
5 tömeg% kalcium-dodecil-benzolszulfonát
35 5 tömeg% ricinusolaj-polietilénlikol-éter (36 mól etilén-oxid) és
65 tömeg% xilolok elegye.
Eredmények: (– jelentése: nem vizsgált)

Vizsgált növény	1.24	1.26	1.27	1.28	3.2	3.14
a vegyület száma						
45 Avena	2	2	1	1	5	4
Setaria	1	1	1	1	1	1
Sinapia	–	7	9	9	–	–
Stellaria	–	9	9	9	–	–

Vizsgált növény	1.24	1.26	1.27	1.28	3.2	3.14
a vegyület száma						
55 Avena	1	1	1	1	1	4
Setaria	1	1	1	1	2	2
Lolium	2	2	2	2	2	3
Solanum	5	4	7	7	5	8
Sinapis	4	2	2	3	3	5
Stellaria	7	6	4	7	–	7
Phaseolus	–	3	9	9	7	–

Vizsgált növény	1.24	1.26	1.27	1.28	3.2	3.14
a vegyület száma						
60 Avena	1	1	1	1	1	4
Setaria	1	1	1	1	2	2
Lolium	2	2	2	2	2	3
Solanum	5	4	7	7	5	8
Sinapis	4	2	2	3	3	5
Stellaria	7	6	4	7	–	7
Phaseolus	–	3	9	9	7	–

A kapott eredmények igazolják, hogy a vizsgált vegyületek mind preemergens mind pedig posztemergens herbicid hatásúak.

Biológiai példák

A B.1. és a B.2. biológiai példában mindenkor az (A) képletű vegyülettel végzett összehasonlító kísérletek eredményeit tüntetjük fel; az (A) képletű vegyület a 3.004.770 számú német szövetségi köztársaságbeli nyilvánosságra hozatali iratból (12. oldal, 58 számú vegyület) ismert.

B.1. példa

Preemergens herbicid hatás

A kísérleti növényeknek csészékbe történő vetése után a föld felületét növényházban a hatóanyag viz-es diszperziójával kezeljük. A hatóanyag-diszperziót a fentiekben ismertetett összetételű 25 tömeg%-os emulzió-koncentrátumból készítjük, illetve az olyan hatóanyagok esetében, amelyeket nem kielégítő oldhatóságuk miatt emulziókoncentrátummá formálni nem lehet, a diszperziót 25 tömeg%-os permetezőporból kiindulva készítjük. Két koncentrációsorozatot alkalmazunk, ezek hektáronként 1 kg és 0,5 kg hatóanyagnak felelnek meg. A csészéket 22–25 °C hőmérsékleten és 50–70% relatív légnedvesség mellett növényházban tartjuk és a kísérletet három hét elteltével az alábbi skálának megfelelően értékeljük:

- 1 = a növények nem csíráztak ki, vagy teljesen elpusztultak,
2–3 = igen erős hatás,
4–6 = közepes hatás,
7–8 = mérsékelt hatás,
9 = hatástalan.

A kísérlet során vizsgált (I) általános képletű vegyületek kiemelkedően jó hatást mutattak az egyszikű, fűjellegű gyomokkal szemben; ugyanakkor a kultúrnövények, így a búza, az árpa, a cukorrépa, a szója

és a gyapot, a megadott mennyiségű alkalmazás esetén egyáltalán nem, vagy csak jelentéktelen mértékben károsodtak. Az (A) képletű összehasonlító vegyület csaknem teljesen hatástalannak bizonyult.

5

Eredmények:

Vegyület száma	Kísérleti növény	1.1 kg/ha		1.2 kg/ha		1.3 kg/ha		1.4 kg/ha	
		1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5
10	Lolium	1	1	1	2	1	2	1	2
	Alopecurus	1	1	1	1	1	2	2	2
	Digitaria	1	1	1	1	1	1	1	1
	Echinochloa	1	1	1	2	1	1	1	1
	Sorghum	1	1	1	1	1	1	1	2
20	Rottboellia	1	1	1	1	1	1	1	1
	Szója	9	9	7	7	9	9	9	9
	Gyapot	9	9	9	9	9	9	9	9
25	Cukorrépa	9	9	9	9	9	9	9	9

Vegyület száma	Kísérleti növény	1.5		1.6	
		1 kg/ha	0,5 kg/ha	1 kg/ha	0,5 kg/ha
30	Lolium	1	1	1	3
	Alopecurus	1	2	2	4
	Digitaria	1	1	1	1
	Echinochloa	1	1	1	3
	Sorghum	1	1	1	2
35	Rottboellia	1	1	2	2
	Árpa	7	9	7	8
40	Búza	6	8	8	9

Vegyület száma	Kísérleti növény	3.3 kg/ha		3.4 kg/ha		3.17 kg/ha		3.18 kg/ha		A kg/ha	
		1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5
	Lolium	7	9	5	8	3	3	2	4	9	9
	Alopecurus	4	4	3	4	1	2	1	2	8	9
	Digitaria	2	4	1	1	1	1	1	1	4	6
	Echinochloa	2	2	2	6	1	1	1	1	9	9
	Sorghum	1	3	2	7	1	3	1	2	9	9
	Rottboellia	2	6	3	7	4	4	1	2	8	9
	Árpa	9	9	8	9	8	9	8	9	9	9
	Búza	8	9	7	9	4	4	3	5	9	9

B. 2. példa

Posztemergens herbicid hatás (kontaktherbicid)

Számos gyomnövényt és kultúrnövényt (egy- és kétszikűeket egyaránt) a kikelés után, a négy-hatleves stádiumban megpermeteztünk a hatóanyag 25 tömeg%-os fentiekben ismertetett összetételű emulziós koncentrátumából készített vizes diszperziójával, ami hektáronként 0,25 kg, 0,5 kg és 1 kg hatóanyagnak felelt meg. (Az egyik vizes diszperziót úgy készítettük el, hogy a 25 tömeg%-os emulzió koncentrátumot 500 l-ig vízzel hígítottuk így a hatóanyag mennyisége 0,05 tömeg%, 250 g hektáronként, 500 l permetlé hektáronként.) Az így előkészített kísérleti anyagot ezután 24–26 °C hőmérsékleten és 45–60% relatív légnedvesség mellett tartottuk, majd a kísérleti eredményt a presmergens-tesztnél megadott skála szerint 15 nap múlva értékeltük.

Az (1) általános képletű vegyületek ebben a kísérletben is kiemelkedően jó hatást mutattak az egyszikű, fűjellegű gyomokkal szemben, miközben a kultúrnövények, így a búza, az árpa, a cukorrépa, a gyapot és a szója egyáltalán nem károsodtak, vagy károsodásuk csak nagyobb mennyiségű hatóanyag felhasználása esetén következik be. Az (A) képletű összehasonlító vegyület csaknem teljesen hatástalannak bizonyult.

Eredmények:

Vegyület száma	1.1		1.2		1.3		1.4	
	kg/ha		kg/ha		kg/ha		kg/ha	
Kísérleti növény	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5
5	Lolium	1	2	2	3	2	2	3
	Alopecurus	1	2	2	3	1	2	2
10	Digitaria	1	1	1	1	1	1	1
	Echinochloa	1	1	1	1	1	1	1
	Sorghum	1	1	1	1	1	1	2
	Rottboellia	1	1	1	2	1	1	2
15	Szója	9	9	9	9	6	9	9
	Gyapot	7	9	9	9	8	8	9
	Cukorrépa	8	9	8	9	8	8	9

Vegyület száma	1.5		1.6	
	kg/ha		kg/ha	
Kísérleti növény	1	0,5	1	0,5
20	Avena	1	2	2
	Lolium	2	2	4
	Alopecurus	1	2	4
	Digitaria	1	1	1
25	Echinochloa	1	1	1
	Sorghum	1	1	1
	Rottboellia	1	1	1
30	Árpa	3	7	9
	Búza	8	9	9
35				

Vegyület száma	3.3		3.4		3.17		3.18		A	
	kg/ha		kg/ha		kg/ha		kg/ha		kg/ha	
Kísérleti növény	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25
Lolium	1	2	3	3	1	1	1	2	7	9
Alopecurus	2	2	1	1	1	1	1	2	9	9
Digitaria	1	1	1	1	1	1	1	1	5	8
Echinochloa	1	1	1	1	1	1	1	1	8	9
Sorghum	1	1	1	1	1	1	1	1	8	9
Rottboellia	1	1	1	1	1	1	1	1	6	9
Szója	9	9	7	8	8	8	8	9	7	9
Gyapot	8	9	8	9	7	9	8	8	7	9
Cukorrépa	8	9	8	9	7	8	8	8	8	9

Szabadalmi igénypontok

1. Herbicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy 0,05–95,0 tömeg% mennyiségben legalább egy (I) általános képletű 2-fenoxi-propionsav-N-ciano-amid-származékot tartalmaz – a képletben

R jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, és

T jelentése

(T₁) általános képletű csoport, a képletben X jelentése klóratom vagy trifluor-metilcsoport,

Y jelentése hidrogén-, fluor- vagy klóratom, és

Z jelentése nitrogénatom vagy metincsoport vagy

(T₂) általános képletű csoport, a képletben

X' jelentése klór- vagy fluoratom és

99,95–5 tömeg% vivőanyaggal előnyösen kaolinnal, nagyszuszteritált kovással, talkummal, attapulgit, felületaktív anyaggal, előnyösen ricinusolaj-poli-
etilénglikol-éterrel, epoxidált kókuszdióolajjal, nátrium-lignin-szulfonáttal, nátrium-lauril-szulfáttal, nátrium-diizobutil-naftaliszulfonáttal, oktil-fenol-poli-
etilénglikol-éterrel, tributil-fenol-poli-
etilénglikol-éterrel, etil-
etilénglikol-monometil-éterrel, etil-
etilénglikollal, karboxi-metilén-cellulózzal, nonil-fenol-poli-
etilénglikol-éterrel, eloszlást elősegítő anyaggal, előnyösen szilikonolajjal, vizes formaldehid-oldattal, oldószerrel, előnyösen vízzel, ciklohexanonnal, xiloleleggyel vagy benzinnel együtt.

(Elsőbbsége: 1983. 12. 06.)

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol R 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent, és T jelentése az 1. igénypont szerinti.

(Elsőbbsége: 1984. 12. 05.)

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében R jelentése az 1. igénypont szerinti és T jelentése (T₁) általános képletű csoport, ahol X, Y és Z jelentése az 1. igénypont szerinti.

(Elsőbbsége: 1983. 12. 06.)

4. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében R jelentése az 1. igénypont szerinti és T jelentése (T₂) általános képletű csoport, ahol X' jelentése az 1. igénypont szerinti.

(Elsőbbsége: 1984. 12. 05.)

5. A 3. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében R jelentése a 3. igénypont szerinti és T jelentése olyan (T₁) általános képletű csoport, ahol X jelentése klóratom, Y jelentése fluoratom és Z jelentése nitrogénatom.

(Elsőbbsége: 1983. 12. 06.)

6. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport és T jelentése 6-fluor-kinoxalin-2-il-csoport.

(Elsőbbsége: 1984. 12. 05.)

7. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport és T jelentése 6-klór-kinoxalin-2-il-csoport.

(Elsőbbsége: 1984. 12. 05.)

8. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport és T jelentése 5-klór-3-fluor-piridin-2-il-csoport.

(Elsőbbsége: 1984. 12. 05.)

9. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-metil-amidot, 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-metil-amidot, 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-etil-amidot, 2-[4-(6-klór-kinoxalin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-etil-amidot, 2-[4-(6-klór-kinoxalin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-metil-amidot, 2-[4-(6-fluor-kinoxalin-2-il-oxo)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-etil-amidot vagy 2-[4-(6-fluor-kinoxalin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-N-ciano-N-metil-amidot tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1984. 12. 05.)

10. Eljárás az (I) általános képletű 2-fenoxi-propionsav-ciano-amid-származékok előállítására, – a képletben

R hidrogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot, 3–4 szénatomos alkenilcsoportot, vagy 2–4 szénatomos alkoxi-alkil-csoportot jelent és

T jelentése (T₁) általános képletű csoport, ahol X jelentése klóratom, vagy trifluor-metilcsoport, Y jelentése hidrogén-, fluor- vagy klóratom, és

Z nitrogénatom vagy metincsoport vagy

(T₂) általános képletű csoport, ahol

X' jelentése fluor- vagy klóratom, vagy

(T₃) képletű csoport, *azzal jellemezve*, hogy a) (II) általános képletű 2-fenoxi-propion-sav-halogenidet, a képletben T jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal klór- vagy brómatomot képvisel, savmegkötő-szer jelenlétében (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk, a képletben R jelentése a tárgyi kör szerinti, vagy

b) (V) általános képletű fenoxi-propionsav-származékot, a képletben R jelentése a tárgyi kör szerinti, savmegkötő-szer jelenlétében (VI) általános képletű halogeniddel reagáltatunk, amelyben T jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal' jelentése fluor-, klór-, bróm vagy jódatom, vagy

c) (VII) általános képletű propionsavszármazékot, a képletben R jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal² klóratomot, brómatomot, tozilcsoportot vagy mezilcsoportot képvisel, savmegkötő-szer jelenlétében (VIII) általános képletű hidrokinonszármazékkal reagáltatunk, amelyben T jelentése a tárgyi kör szerinti, vagy

d) az (I) általános képletű vegyületek körébe tartozó (Ia) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben T jelentése a tárgyi kör szerinti és R¹ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, 3–4 szénato-

mos alkenilcsoport, vagy 2–4 szénatomos alkoxi-alkil-csoport, (Ib) általános képletű vegyületet, ahol T jelentése a tárgyi kör szerinti, savmegkötő szer jelenlétében (IV) általános képletű halogénvegyülettel reagáltatunk, amelyben R^1 jelentése a fentiekben, az (Ia) általános képletnél megadott, és Hal^3 klór-, bróm- vagy jódatomot képvisel.

(Elsőbbsége: 1984. 04. 18.)

11. A 10. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására, a képletben

T jelentése

(T_1) általános képletű csoport, ahol

Z jelentése nitrogénatom vagy metin-csoport,

X jelentése klóratom vagy trifluor-metilcsoport, vagy

Y jelentése hidrogén-, klór- vagy fluor-atom,

(T_2) általános képletű csoport, ahol

X' jelentése fluor- vagy klóratom, vagy

(T_3) képletű csoport és

R jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 3–4 szénatomos alkenil- vagy 2–4 szénatomos alkoxi-alkil-csoport,

azzal jellemezve, hogy (II) általános képletű fenoxi-propionsav-halogenidet – ahol

T jelentése a tárgyi kör szerinti,

Hal jelentése klór- vagy brómatom,

(III) általános képletű ciano-amiddal – a képletben

R jelentése a tárgyi kör szerinti – reagáltatunk savmegkötő szer jelenlétében.

(Elsőbbsége: 1983. 12. 06.)

12. A 10. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására, a képletben

R jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkil-, 3–4 szénatomos alkenil- vagy 2–4 szénatomos alkoxi-alkil-csoport és

T jelentése

(T_1) általános képletű csoport, ahol

X jelentése klóratom vagy trifluor-metil-csoport,

5

Y jelentése hidrogén-, klór- vagy fluor-atom és

Z jelentése nitrogénatom vagy metin-csoport, vagy

(T_2) általános képletű csoport, ahol

X' jelentése fluor- vagy klóratom, vagy

(T_3) képletű csoport,

azzal jellemezve, hogy

10 a) (V) általános képletű fenoxi-propionsav-származékot reagáltatunk (VI) általános képletű halogeniddel savmegkötő szer jelenlétében,

a képletek R és T jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal^1 jelentése fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom, vagy

15 b) (VII) általános képletű propionsav-származékot reagáltatunk savmegkötő szer jelenlétében (VIII) általános képletű hidrokinonszármazékkal, a képletekben R és T jelentése a tárgyi kör szerinti és

Ha^2 jelentése klór- vagy brómatom, vagy mezil- vagy tozilcsoport.

20

(Elsőbbsége: 1984. 04. 18.)

13. A 10. igénypont szerinti eljárás az (I) általános képletű vegyületek körébe tartozó (Ia) általános képletű vegyületek előállítására, a képletben

25

R^1 jelentése 1–4 szénatomos alkil-, 3–4 szénatomos alkenil- vagy 2–4 szénatomos alkoxi-alkil-csoport és

T jelentése

(T_1) általános képletű csoport, ahol

X jelentése klóratom vagy trifluor-metil-csoport,

Y jelentése hidrogén-, klór- vagy fluor-atom és

Z jelentése nitrogénatom vagy metin-csoport, vagy

35

(T_2) általános képletű csoport, ahol

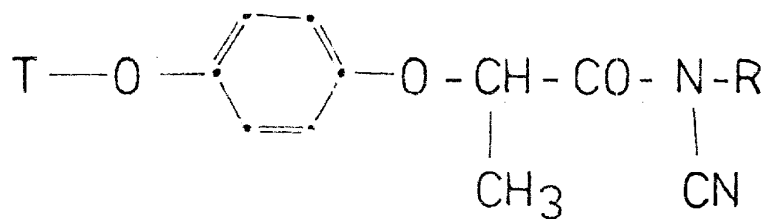
X' jelentése fluor- vagy klóratom, vagy

(T_3) képletű csoport,

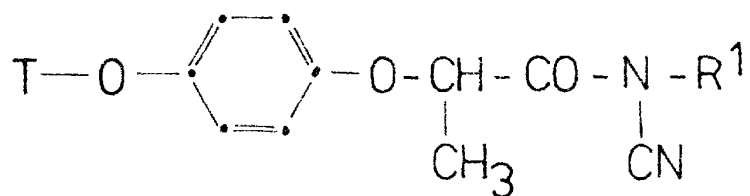
40

azzal jellemezve, hogy (Ib) általános képletű vegyületet reagáltatunk (IV) általános képletű halogénvegyülettel, savmegkötő szer jelenlétében, a képletben R^1 és T jelentése a tárgyi kör szerinti és Hal^3 jelentése klór-, bróm- vagy jódatom.

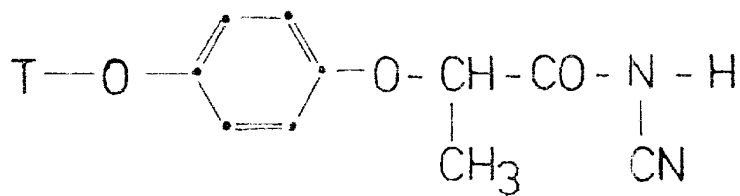
(Elsőbbsége: 1983. 12. 06.)



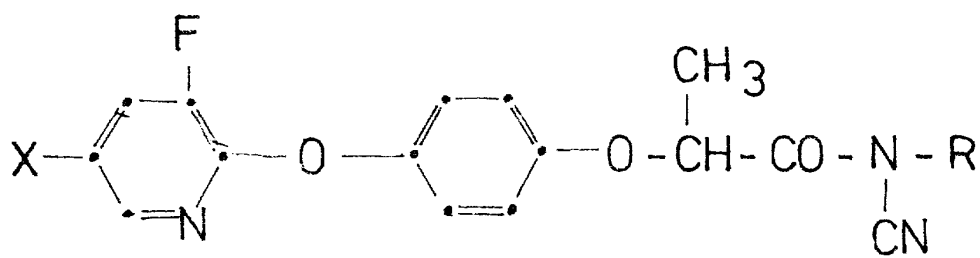
(I)



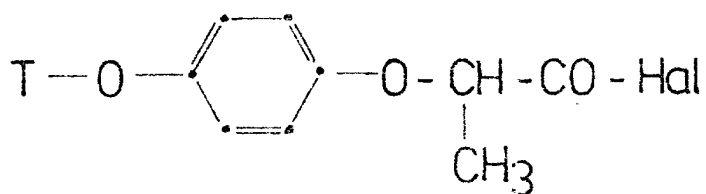
(Ia)



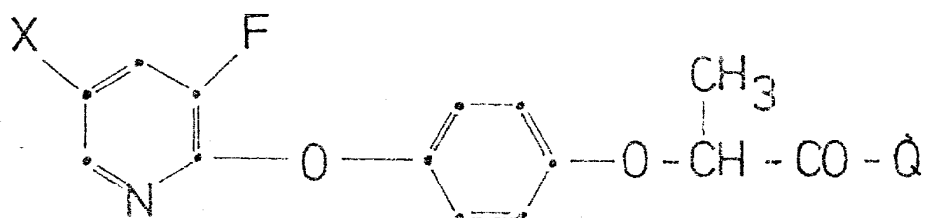
(Ib)



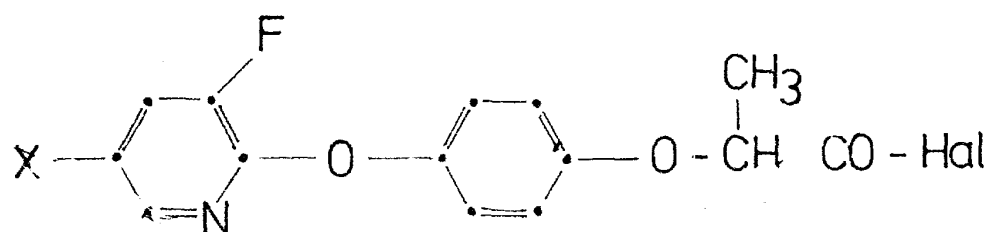
(Ic)



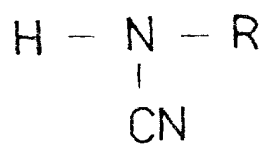
(II)



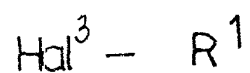
(IIa')



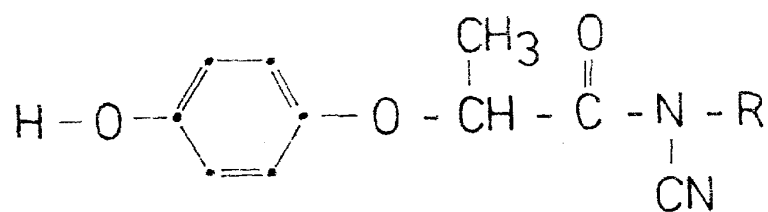
(IIa)



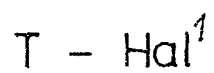
(III)



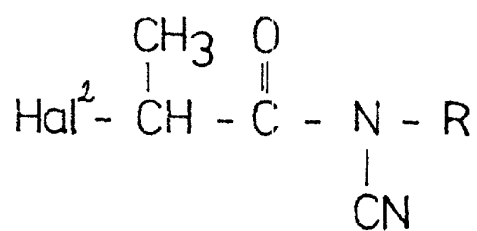
(IV)



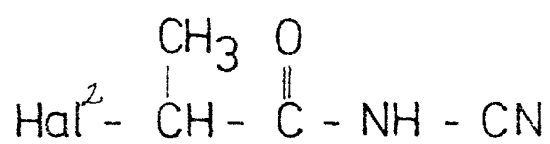
(V)



(VI)



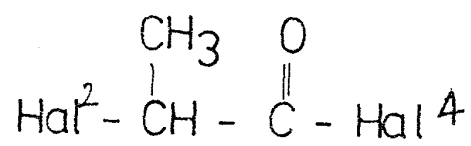
(VII)



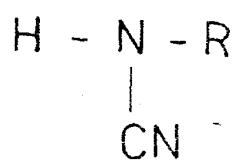
(VIIa)



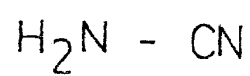
(VIII)



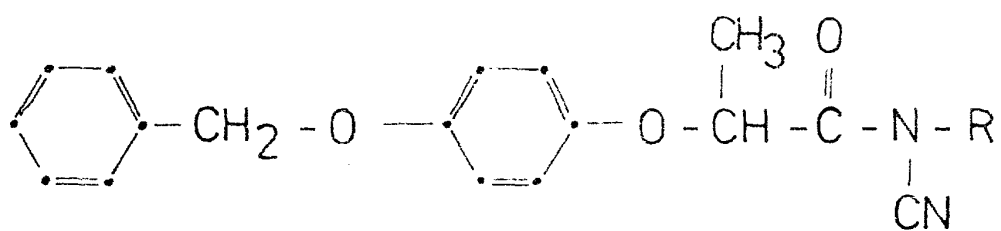
(IX)



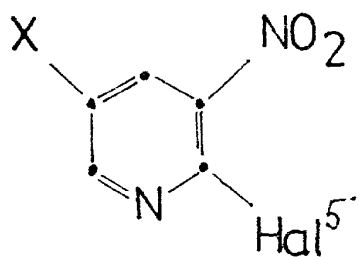
(X)



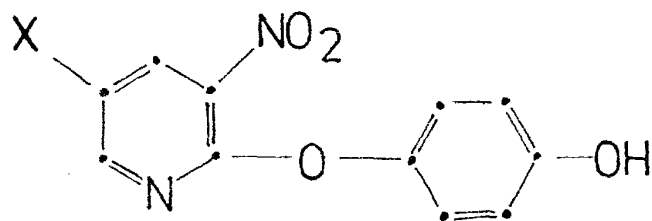
(XI)



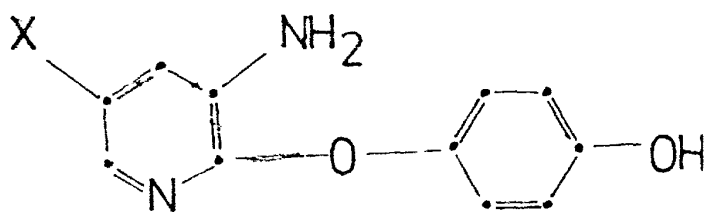
(XII)



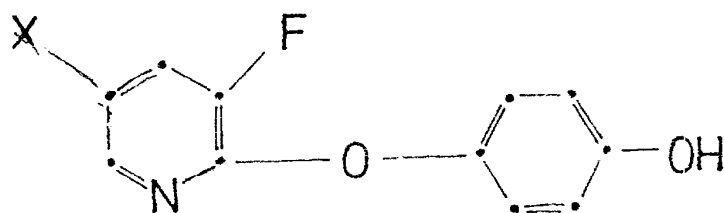
(XIII)



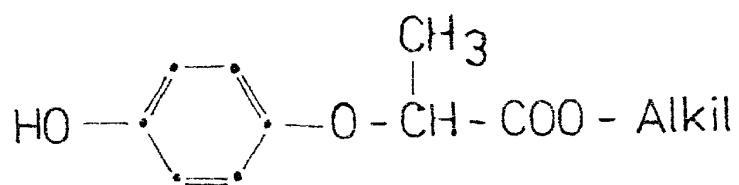
(XIV)



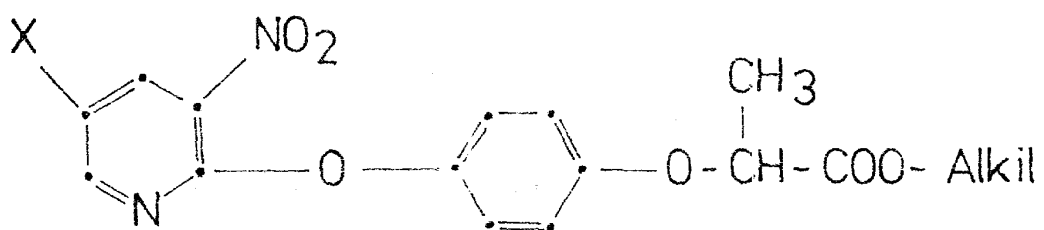
(XV)



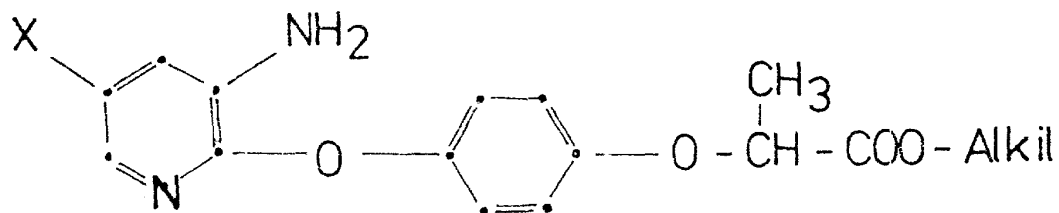
(XVI)



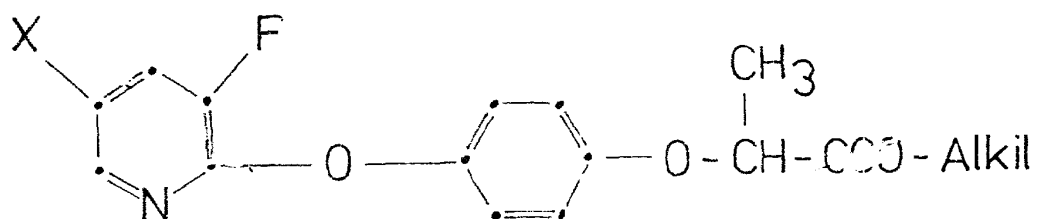
(XVII)



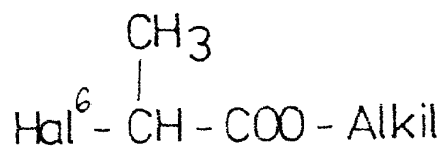
(XVIII)



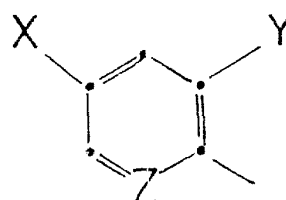
(XIX)



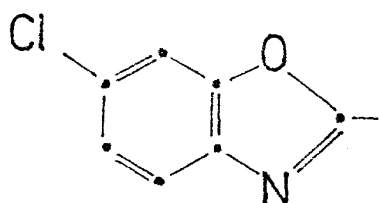
(XX)



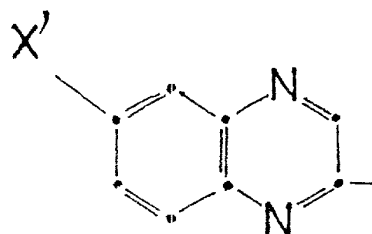
(XXI)



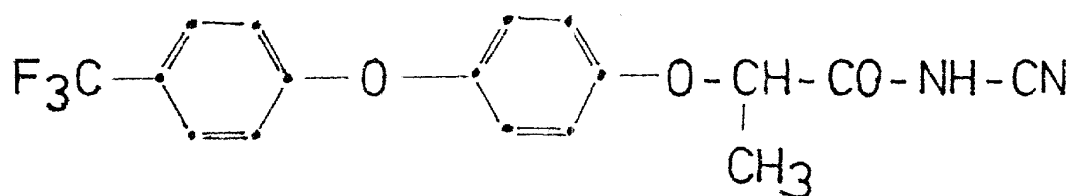
(T₁)



(T₃)

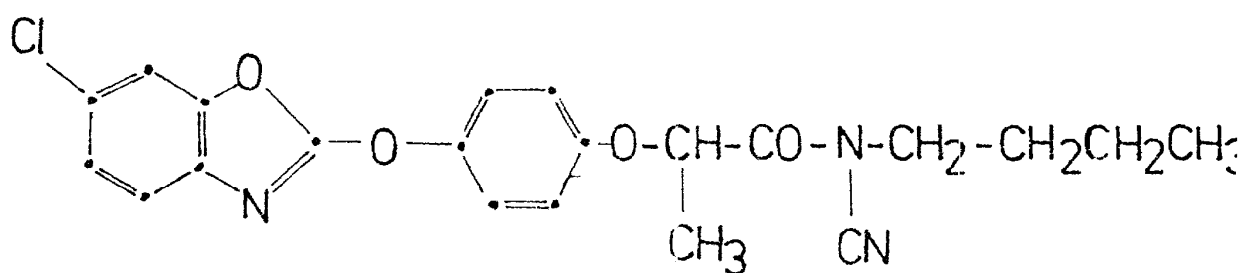


(T₂)

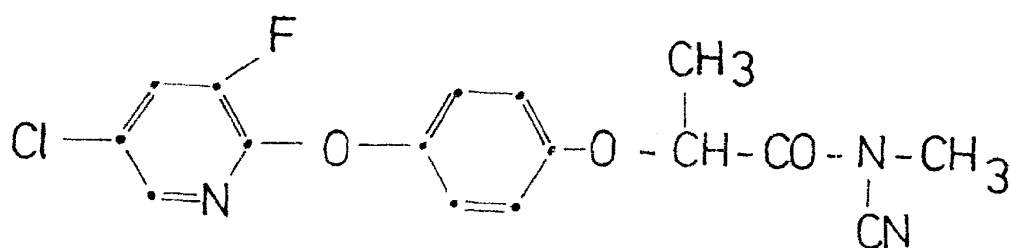


(1.4)

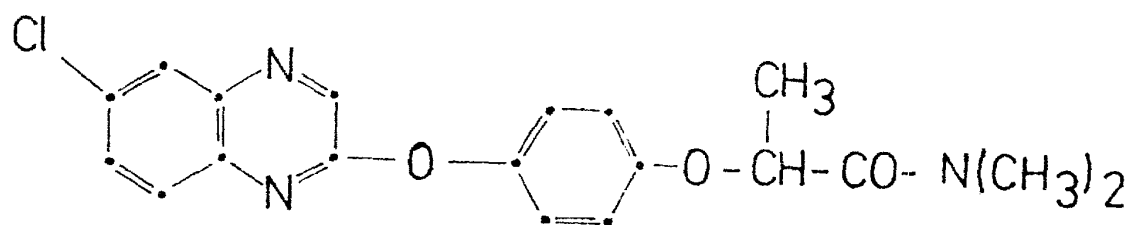
192 627
NSZO₄ : A 01 N 37/18
C 07 C 103/30



(2.4)



(1.26)



(A)