

Hatóanyagként halogén-alkoxi-csoporttal szubsztituált benzoil-ciklohexándiont tartalmazó herbicid és növényi növekedésszabályozó készítmény, eljárás a hatóanyagok és intermedierjeik előállítására, és a készítmény alkalmazására

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/MAIN, DE

A bejelentés napja: 1992. 03. 06.

Elsőbbsége: 1991. 03. 06. (P 4107141) DE

K I V O N A T

A találmány szerinti készítmény hatóanyagának (I) általános képletében

n értéke 0-6,

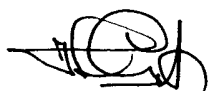
R^1 jelentése halogénatommal adott esetben szubsztituált alkil-, cikloalkil- vagy fenilcsoport,

R^2 jelentése halogénatom, ciano-, alkil-, halogén-alkil-, alkoxi-, halogén-alkoxi-, alkil-tio-csoport, R^aSO_2- , R^aSO_2-O- , $R^aSO_2NR^b-$, ahol R^a és R^b jelentése alkil- vagy halogén-alkil-csoport,

R^3 jelentése hidrogén-, halogénatom, alkil-, halogén-alkil-csoport, alkoxi-, halogén-alkoxi- vagy alkil-tio-csoport, valamint

R^4 jelentése halogén-alkil-csoport.

A találmány szerinti egyik eljárással állíthatók elő a fenti vegyületek új intermedierjei, a 4-(halogén-alkoxi)-benzoesav-származékok.



770-92

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

NSZÖF:

A 01 N 35/06
C 07 C 49/84
C 07 C 205/45
C 07 C 255/56
C 07 C 323/22
C 07 C 317/24

KÉPVISELŐ:

DANUBIA SZABADALMI ÉS

VÉDJEGY IRODA KFT

BUDAPEST

61434

Hatóanyagként haloalkoxicsoporttal szubsztituált benzo^{il}-ciklo-
-hexándiont tartalmazó herbicid és növényi növekedésszabályozó
készítmények^{igén-}, eljárás a hatóanyagok és intermedierjeik előállítására
és a készítmény alkalmazására
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/AM MAIN, DE

~~Német Szövetségi Köztársaság~~

Feltalálók:

Dr. STARK Herbert

Kelkheim / Taunus

Dr. BAUER Klaus

Hanau

Dr. BIERINGER Hermann

Eppstein/Taunus

Német Szövetségi Köztársaság

A bejelentés napja: 1992. 03. 06.

Elsőbbsége:

1991. 03. 06. (P 4107141) DE

~~Német Szövetségi Köztársaság~~

74514-1023-KY/KmO

A találmány tárgya halogén-alkoxi-csoporttal szubsztituált benzoil-ciklohexán-dioxonokat tartalmazó herbicid és növényi növekedésszabályozó készítmények.

Ismeretes, hogy bizonyos benzoilezett ciklohexán-dionok herbicid és növényi növekedésszabályozó tulajdonságokkal rendelkeznek [lásd például US-A 4780127, EP-A-278742 (ZA-A-88/911), EP-A-268795 (US-A-4 960 841), EP-A-264859 (US-A-4 781 751), EP-A-264737 (US-A-4 838 932), EP-A-135191 (US-A-4 816 066), EP-A-137963 (US-A-4 780 127), EP-A-186118 (US-A-4 946 981), EP-A-186119 (AU-A-85/51337), EP-A-90262 (CA-A-1217024) és EP-A-186120 (US-A-4 806 146)]. Ezen vegyületek hatása azonban nem mindig kielégítő.

Meglepő módon azt találtuk, hogy néhány benzoilezett ciklohexán-dion, melyek a fenilgyűrű 4-helyzetében halogénezett alkoxicsoporthat tartalmaznak, különösen jó herbicidek és növényi növekedésszabályozók.

A találmány szerint tehát olyan (I) általános képletű vegyületeket és sóit állítjuk elő, ahol

n értéke 0 - 6,

R¹ jelentése azonos vagy különböző, egyenes vagy elágazó láncú 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, elágazó 3 - 4 szénatomos alkil-, 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport és fenilcsoport, ahol a csoportok szubsztituátlanok vagy egy vagy több halogénatommal szubsztituáltak lehetnek,

R² jelentése halogénatom, nitro-, ciano-, 1 - 3 szénatomos alkil-, 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-, 1 - 3 szénatomos alkoxi-, 1 - 3 szénatomos halogén-alkoxi-, 1 - 3 szénato-

mos tio-alkil-csoport, R^aSO_2- , R^aSO_2-O- , $R^aSO_2NR^b-$, ahol R^a és R^b egymástól függetlenül 1 - 2 szénatomos alkil- vagy 1 - 2 szénatomos halogén-alkil-csoportot jelentenek, R^3 jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, 1 - 3 szénatomos alkil- vagy 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-csoport, 1 - 3 szénatomos alkoxi- vagy 1 - 3 szénatomos halogén-alkoxi- vagy 1 - 3 szénatomos alkiltio-csoport, és R^4 jelentése 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-csoport.

Az (I) általános képletben az alkil-, alkoxi-, halogén-alkil-, alkil-amino- és alkil-tio-csoportok, valamint a megfelelő telítetlen és/vagy szubsztituált csoportok egyenes vagy elágazó láncúak lehetnek, ahol külön nem adunk meg mást. Az alkilcsoportok és az összetételekben is az alkoxi- illetve halogén-alkil-csoportokban az alkil lehet metil-, etil-, n- vagy izopropil-, n-, izo-, terc- vagy 2-butil-csoport, alkenil- és alkinil-csoportokban a megfelelő telítetlen csoportok lehetnek például 2-propenil-, 2- vagy 3-butenil-, 2-propinil-, 2- vagy 3-butinil-csoport. A halogén lehet fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom.

Az (I) általános képletű vegyületek az R^1 csoportok számától és helyzetétől függően sztereoizomerek lehetnek. A találmány kiterjed valamenyi sztereoizomerre, és ezek elegyére. Az (I) általános képletű vegyületek a tautomer egyensúlyok alapján az 1. reakcióvázlat szerinti három szerkezetben fordulhatnak elő.

Az 1. reakcióvázlatban n, R^1 , R^2 , R^3 és R^4 jelentése a fenti.

A tautomer szerkezetek mozgó protonja savas, és ezért bázissal reagáltatva eltávolítható. Az így keletkezett só anionja a 2. reakcióvázlat szerinti rezonancia szerkezettel rendelkezhet.

A 2. reakcióvázlatban n , R^1 , R^2 , R^3 és R^4 jelentése a fenti.

Ezen anionoknál ellenionként például szervetlen kationok, például alkálifémsó-kationok, például lítium-, nátrium- és kálium-, vagy alkáliföldfém kationok, például kalcium- és magnézium-, vagy ammónium vagy szerves kationok, például szubsztituált ammónium, szulfónium, szulfoxónium vagy foszfónium jöhetnek szóba. A találmány kiterjed tehát előnyösen az (I) általános képletű vegyületek sóira is.

Különösen érdekes (I) általános képletű vegyületek vagy sói azok a vegyületek, ahol

n értéke 0 - 4, előnyösen 0 - 3,

R^1 jelentése azonos vagy különböző, egyenes vagy elágazó láncú 1 - 3 szénatomos alkil-, izopropil-, 4 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport és fenilcsoport, és az előző négy csoport lehet szubsztituálatlan vagy egy vagy több klór-atommal és fluoratommal szubsztituált,

R^2 jelentése halogénatom, nitro-, ciano-, 1 - 3 szénatomos alkil-, 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-, 1 - 2 szénatomos alkoxi-, 1 - 2 szénatomos halogén-alkoxi-, R^aSO_2 - csoport, ahol R^a jelentése a fenti,

R^3 jelentése hidrogén- vagy halogénatom, 1 - 2 szénatomos alkil-, 1 - 2 szénatomos halogén-alkil-, 1 - 2 szénatomos

alkoxi-, 1 - 2 szénatomos halogén-alkoxi- vagy 1 - 2 szénatomos alkil-tio-csoport és

R⁴ jelentése 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-, előnyösen 1 - 2 szénatomos halogén-alkil-csoport.

Különösen előnyösek azok a vegyületek, ahol

n értéke 0 - 3,

R¹ jelentése 1 - 3 szénatomos alkil-, különösen metil-, etil- vagy izopropil-, ciklopentil- vagy fenilcsoport,

R² jelentése fluor- vagy klóratom, nitro-, ciano-, metil-, trifluor-metil-, metoxi-, difluor-metoxi-, trifluor-metoxi- vagy metil-szulfonil-csoport,

R³ jelentése hidrogén- vagy halogénatom, például fluor- vagy klóratom, metil-, trifluor-metil-, metoxi-, difluor-metoxi-, trifluor-metoxi- vagy metil-tio-csoport, különösen hidrogénatom,

R⁴ jelentése például CH₂F, CHF₂, CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃, CH₂CH₂Cl, CH₂CH₂F, CH₂CHF₂, CH₂CF₃, CHF-CH₃, CHF-CH₂F, CHFCHF₂, CF₂-CH₃, CF₂-CH₂F, CF₂CHF₂, CF₂-CF₃, CF₂CHFC1, CHFCHFC1, CH₂CCl₃, CH₂CHCl₂, CHFCHCl₂, CF₂CHCl₂, CHFCH₂Cl vagy CF₂CH₂Cl csoport,

R⁴ jelentése különösen CH₂F, CHF₂, CH₂CF₃, CF₂CHF₂, CF₂CHFC1 vagy CH₂CH₂Cl, különösen előnyösen CHF₂ csoport.

Előnyösek a fent felsorolt előnyös vegyületek és sói, vagy ezek kombinációi.

A találmány szerint a (I) általános képletű vegyületeket vagy sóit úgy állítjuk elő, hogy

a) egy (II) általános képletű ciklohexán-diont (III)

általános képletű savkloriddal (IV) képletű enoléterré reagáltatunk, és ez utóbbit cianid-forrás, például aceton-ciánhidrid vagy Lewis-sav, például alumínium-triklorid jelenlétében (I) általános képletű vegyületté rendezzük át, vagy

b) egy (II) általános képletű ciklohexán-diont (V) általános képletű benzoil-cianiddal reagáltatunk, ahol A (II) - (V) képletekben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és n a fenti jelentésű.

A (III) általános képletű savkloridokat irodalomból ismert módszerrel (VI) általános képletű karbonsavakból állíthatjuk elő [lásd például Fieser u. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, I. kötet, 1158-1159 (1967), ebenda S. 767-769].

A (II) és (III) általános képletű vegyületek előállítását az a) eljárás szerint rendszerint szerves oldószer, például protikus vagy aprotikus oldószer jelenlétében hajtjuk végre. Oldószerként használhatunk például aromás vagy alifás, adott esetben halogénezett szénhidrogéneket, étereket, észtereket, nitrileket, formamidokat, laktonokat és alkoholokat, és a megnevezett oldószerkelegyeit. Előnyösek az aprotikus dipoláros oldószerkelegyei, például éterek, acetonitril, és dimetil-formamid és ezen oldószerkelegyei. A reakciót előnyösen szerves vagy szervetlen bázis, előnyösen sztérikusán gátolt szerves bázis, mégpedig szubsztituált aminok csoportjából vett szerves bázis, például trietil-amin vagy 1,8-diazabiciklo-[5.4.0]undec-7-én jelenlétében hajtjuk végre.

A hőmérséklet a reakciónál rendszerint $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -től az oldószer forráspontjáig terjed, előnyösen $15 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. A (IV) általános képletű közbenső termék átrendezése, amely a (II) és

(III) általános képletű vegyületek reakciójának terméke, előnyösen a közbenső termék izolálása nélkül meg végbe, egy cianid-forrás vagy egy Lewis-sav hozzáadásával, azaz a (II) és (III) általános képletű vegyület termékéhez $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól az oldószer forráspontjáig terjedő hőmérsékleten, előnyösen $15 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten adjuk hozzá a cianid-forrást. Cianid-forrásként például aceton-ciánhidrint, Lewis-savként például alumínium-trikloridot használunk.

Az átrendeződés után a termék izolálását szokásos módszerekkel végezhetjük, például a vizes savasra állított reakcióelegy extrahálásával szerves oldószer segítségével és kristályosítással.

A (II) és (V) általános képletű vegyületek b) változat szerinti reakcióját rendszerint szintén szerves oldószerben végezzük, mégpedig az a) eljárásváltozatnál használt oldószerekben. A reakció hőmérséklete $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ és az oldószer forráspontja között előnyös, különösen $15 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ között.

A (V) általános képletű benzoil-cianidokat irodalomból ismert módszerrel állíthatjuk elő a (VI) általános képletű vegyületből [például Oakwood, Weisgerber, Organic Synthesis, Col. III. kötet, 112. old. (1955)].

A szubsztituált benzoésavak előállításához a kémiai szakirodalomban számos módszer leírása ismeretes. Ezek alkalmazhatók a (VI) általános képletű savak előállításánál is. Egy igen gyakran használt módszer a (VII) általános képletű toluolok oxidálása, például kálium-permanganáttal vagy salétromsavval.

A (VI) általános képletű karbonsavak és szervesetlen és szerves bázisokkal képezett sóik és (III) és (V) általános képletű reakcióképes származékai új vegyületek. A találmány tárgyát képezik tehát a (VIII) általános képletű vegyületek is, ahol Q jelentése Cl, CN, OH vagy O^-Me^+ , ahol Me^+ szervesetlen vagy szerves kation, és R^2 , R^3 és R^4 jelentése a fenti.

Az (I) általános képletű vegyületek kiváló herbicid hatást mutatnak gazdaságilag fontos egyszikű és kétszikű gyomnövények széles spektruma ellen. Nehezen irtható évelő gyomok, melyek gumókból, gyökérdarabokból és más szaporító szervekből sarjadnak ki, jól irthatók a hatóanyagokkal. Közömbös, hogy az anyagokat vetés előtt, kikelés előtti vagy kikelés utáni eljárással alkalmazzuk. Példaképpen néhány egyszikű és kétszikű gyomnövényt nevezünk meg, melyek a találmány szerinti vegyületekkel irthatók, anélkül, hogy ez a megnevezés korlátozó jellegű lenne.

Az egyszikű gyomnövények közé tartoznak például a következők: zab, Lolium, ecsetpázsit/kanáriköles, Echinochloa, Digitaria, muhar, valamint kákafélék az egyéves fajtákból, valamint az évelő fajtákból: tarakcbúza, Cynodon, Imperata és Sorghum, és a tartós kákaféléket is megnevezhetjük.

A kétszikű gyomnövényeknél a hatásspektrum a következő fajtákra terjed ki: például Galium, Viola, Veronica, árvacsalán, tyúkhúr, Amaranthus, Snapis, hajnalka, Matricaria, Abutilon és Sida az egyéves növények köréből, valamint szulák, Cirsium, Rumes és tárkony az évelő gyomok köréből.

Specifikus termesztési körülmények között rizsben

előforduló gyomok például a nyílfű, vizililium, Eleocharis, Scirpus és kákafélék, szintén eredményesen irthatók a találmány szerinti hatóanyagokkal.

Ha a vegyületeket csírázás előtt alkalmazzuk a föld felszínén, akkor vagy teljesen megakadályozható a gyom csírák kikelése, vagy pedig a gyomok csíralevél állapotig növekszenek, majd ezután megszűnik a növekedés és 3-4 hét múlva teljesen elhalnak.

Ha a hatóanyagot kikelés utáni eljárással a zöld növényi részekre alkalmazzuk, akkor szintén igen gyorsan bekövetkezik a kezelés után a növekedés megállása, és a gyomnövények az alkalmazás időpontjában elért növekedési stádiumban megállnak és bizonyos idő után teljesen elhalnak úgy, hogy ily módon a kultúrnövényekre káros gyomnövényeket igen korán és tartósan el lehet távolítani.

Bár a találmány szerinti előállított vegyületek kiváló herbicid hatást mutatnak egyszikű és kétszikű gyomnövényekre, gazdaságilag jelentős kultúrnövényeket, például búzát, árpát, rozst, rizst, kukoricát, cukorrépát, gyapotot és szóját csak jelentéktelen mértékben vagy egyáltalán nem károsítják a vegyületek. Ennélfogva igen jó szelektív gyomirtásra alkalmasak a gazdaságilag fontos haszonnövényekben.

Ezen kívül a találmány szerint előállított anyagok kiváló növényi növekedésszabályozó tulajdonságokkal is rendelkeznek kultúrnövénynél. Szabályzólag avatkoznak be a növény anyagcseréjébe, és ezáltal a növényben lévő anyagkat célzottan befolyásolják és megkönnyítik az aratást. Például kiszáradás és

zömök növekedés kiváltása révén alkalmazhatók. Ennélfogva a nemkívánatos vegetatív növekedést általában irányítani és gátolni lehet anélkül, hogy a növényeket károsodás érné. A vegetatív növekedés gátlása sok egyszikű és kétszikű kultúrában nagy szerepet játszik, mert ezáltal a dőlés csökkenthető vagy teljesen megakadályozható.

A találmány szerint előállított vegyületeket előállíthatjuk permetporok, emulgeálható koncentrátumok, szórható oldatok, porozószeresek vagy granulátumok formájában a szokásos kikészítési formában. A találmány tehát kiterjed a herbicid és növényi növekedésszabályozó készítményekre, melyek (I) általános képletű vegyületet vagy sóit tartalmazzák hatóanyagként.

Az (I) általános képletű vegyületeket különböző módon formálhatjuk aszerint, hogy milyen biológiai és/vagy fizikokémiai paraméterek állnak rendelkezésre. Formálási lehetőségekként szóba jöhetnek a permetporok (WP), vízoldékony porok (SP), vízoldékony koncentrátumok, emulgeálható koncentrátumok (EC), emulziók (EW), például olaj-a-vízben és víz-az-olajban emulziók, szórható oldatok, szuszpenzió koncentrátumok (SC), olaj és víz alapú diszperziók, olajjal elegyíthető oldatok, kapszula szuszpenziók (CS), porozószeresek (DP), csávázószeresek, granulátumok szórásra és talaj alkalmazásra, granulátumok mikro-, szóró-, felvonó- és abszorpciós granulátumok formájában, vízzel diszpergálható granulátumok (WG), vízoldékony granulátumok (SG), ULV-készítmények, mikrokapszulák és viaszok.

Ezek a formálási típusok ismertek elvben és példaképpen megtalálhatók: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", 7. kötet, C. Hauser Verlag München, 4. kiadás, 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook, 23. kiadás, 1979, G. Goodwin Ltd. London.

A szükséges formálási segédanyagok, mint inert anyagok, felületaktív anyagok, oldószerek és további adalékok szintén ismertek és példaképpen megtalálható a leírásuk a következő irodalmi helyen: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2. kiadás, Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2. kiadás, J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2. kiadás, Interscience, N.Y., 1950; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", 7. kötet, C. Hauser Verlag München, 4. kiadás, 1986.

Ezen készítmények alapján más peszticid hatóanyagokkal, trágyákkal és/vagy növekedésszabályozókkal kombinált készítmények is előállíthatók például tankeleg vagy kész formulálás formájában. A permetporok vízben egyenletesen diszpergálható készítmények, melyek a hatóanyag mellett egy hígítószer vagy inert anyagot és nedvesítőszer, például polioxietilezett alkil-fenolokat, polioxietilezett zsíralkoholokat és zsír-

aminokat, zsíralkohol-poliglikol-éter-szulfátokat, alkán-szulfonátokat vagy alkil-benzol-szulfonátokat és diszpergálószeret, például nátrium-ligninszulfonátot, 2,2'-dinaftilmetán-6,6'-diszulfonsav-nátriumsót, dibutil-naftalinszulfonsav-nátriumsót vagy oleil-metil-aurinsav-nátriumsót tartalmazhatnak.

Az emulgeálható koncentrátumokat úgy kapjuk, hogy feloldjuk a hatóanyagot egy szerves oldószerben, például butanolban, ciklohexanonban, dimetil-formamidban, xilolban vagy magas forráspontú aromás anyagban vagy szénhidrogénben, miközben egy vagy több emulgeátort adunk hozzá. Emulgeátorként például használhatunk alkil-aril-szulfonsav-kalciumsókat, például kalcium-dodecil-benzol-szulfonátot, vagy nemionos emulgeátorokat, például zsírsav-poliglikol-étert, alkil-aril-poliglikol-étert, zsíralkohol-poliglikol-étert, propilén-oxid-etilén-oxid kondenzációs terméket, alkil-poliétert, szorbitán-zsírsavésztert, polioxi-etilén-szorbitán-zsírsavésztert vagy polioxi-etilén-szorbit-észtert.

A porozószeret úgy kapjuk, hogy a hatóanyagot finom eloszlású szilárd anyagokkal, például talkummal, természetes agyaggal, például kaolinnal, bentonittal és pirofilllittel és diatómafölddel megőröljük.

A granulátumokat úgy állítjuk elő, hogy vagy a hatóanyagot adszorpcióképes granulált inert anyagra porlasztjuk, vagy a hatóanyag koncentrátumot ragasztóval, például polivinil-alkohollal poliakrilsav nátriumsójjával vagy ásványi olajjal visszük fel a hordozók, például homok, kaolinit vagy granulált

inert anyag felületére. A megfelelő hatóanyagot a trágya granulátum előállításánál szokásos módon kívánt esetben trágyákkal összekeverve is granulálhatjuk.

Az agrokémiai készítmények rendszerint 0,1 - 99, különösen 0,1 - 95 tömeg % (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaznak.

A permetporokban a hatóanyag koncentráció például 10 - 90 tömeg %, és a 100 %-ig terjedő maradék a szokásos formálási komponensekből áll. Az emulgeálható koncentrátumoknál a hatóanyag koncentráció 1 - 85 tömeg % lehet, a por formájú készítmény legtöbbször 1 - 25 tömeg % hatóanyagot, a szórható oldatok 0,2 - 20 tömeg %-ot tartalmaznak. A granulátumoknál a hatóanyag tartalom részben attól függ, hogy a hatékony vegyület folyékony vagy szilárd halmazállapotú. Rendszerint a hatóanyag tartalom a vízben diszpergálható granulátumoknál 10 - 90 tömeg %.

Emellett a hatóanyag készítmények adott esetben a szokásos nedvesítő, kötő, diszpergáló, emulgeáló, penetrálószer, oldószer, töltőanyagot vagy hordozóanyagot tartalmazhatják.

A kereskedelmi forgalomban lévő forma alkalmazásánál a készítményeket adott esetben ismert módon hígítjuk, például a permetporoknál, emulgeálható koncentrátumoknál, diszperzióknál és vízzel diszpergálható granulátumoknál víz segítségével. A por formájú készítményeket a talajra, illetve szóró alkalmazáshoz granulátumokat valamint a szórható oldatokat alkalmazás előtt rendszerint már további inert anyaggal nem hígítjuk.

A külső körülményekkel, például hőmérséklettel, nedves-

séggel, vagy használt herbicid fajtájával többek között változhat a szükséges felhasználási mennyiség. Tág határokon belül változhat, például 0,001 - és 10,0 kg/ha, vagy még több hatóanyagot alkalmazhatunk, előnyösen 0,005 - 5 kg/ha között változik.

Más hatóanyaggal összekeverve, például inszekticiddel, akariciddel, herbiciddel, antidotummal, trágyával, növekedésszabályozóval vagy fungiciddel is kombinálhatjuk adott esetben a hatóanyagokat.

A. Kémiai példák

A. Példa

2-(2-Klór-4-difluor-metoxi-benzoil)-ciklohexán-1,3-dion (18. számú vegyület)

7,23 g 2-klór-4-difluor-metoxi-benzoil-kloridot és 2,80 g 1,3-ciklohexán-diont 30 ml acetónitrilbe helyezünk, és hozzá-csepegtetünk 6,32 g trietil-amint úgy, hogy a belső hőmérséklet 40 °C fölé ne emelkedjen. Ezt követően szobahőmérsékleten 15 percig keverjük, hozzáadunk 1,95 g acetón-ciánhidrint és még 3 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük. A reakcióelegyet 100 ml etil-acetáttal hígítjuk és hozzáadunk 50 ml 1 n sósavat. Intenzív keverés után a fázisokat elválasztjuk, és a szerves fázist 2 x 50 ml 5 %-os kálium-karbonát oldattal extraháljuk. Az egyesített vizes fázisokat koncentrált sósavval megsavanyítjuk, és ismételten extraháljuk 2 x 50 ml diklór-metánnal. Magnezium-szulfát felett szárítjuk, az oldószert leszívjuk és így 6,9 g (87 %) 2-(2-klór-4-difluor-metoxi-benzoil)-ciklohexán-1,3-diont kapunk halványsárga kristályok formájában.

Op.: 68-72 °C.

B. Példa

**2-(2-Nitro-4-difluor-metoxi-benzoil)-4,4,6-trimetil-
-ciklohexán-1,3-dion (71. számú vegyület)**

5,03 g 2-nitro-4-difluor-metoxi-benzoil-kloridot és 2,57 g 4,4,6-trimetil-ciklohexán-1,3-diont 20 ml acetonitrilbe helyezünk és 4,21 g trietil-amint úgy csepegtetünk hozzá, hogy a belső hőmérséklet ne emelkedjen 40 °C fölé. Ezt követően 15 percig keverjük szobahőmérsékleten, hozzáadunk 1,29 g acetoneciánhidrint és még 3 óra hosszat keverjük szobahőmérsékleten. A reakcióelegyet 100 ml etil-acetáttal hígítjuk és hozzáadunk 50 ml 1n sósavat. Intenzív rázás után a fázisokat elválasztjuk, és a szerves fázisokat magnézium-szulfát felett szárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson leszivatjuk. A visszamaradó 7,1 g olajat Kieselgelen kromatografáljuk, és etil-acetát és petrol-éter 1:2 arányú elegyével eluáljuk. 3,28 g (46 %) 2-(2-nitro-4-difluor-metoxi-benzoil)-4,4,6-trimetil-ciklohexán-1,3-diont kapunk.

Op.: 108-110 °C.

C. Példa

2-Nitro-4-difluor-metoxi-benzoil-klorid

23,3 g 2-nitro-4-difluor-metoxi-benzoésavat és 16 g tionil-kloridot 200 mg dimetil-formamiddal melegítünk 7 óra hosszat visszafolyatásig. Ezt követően a reakcióelegyet csökkentett nyomáson desztilláljuk. 23,7 g terméket kapunk, amely 101-105 °C hőmérsékleten forr 0,4 mbar nyomáson.

D. Példa**2-Nitro-4-difluor-metoxi-benzoészav**

72,1 g 2-nitro-4-difluor-metoxi-toluolt és 300 ml piridint visszafolyatásig melegítünk. Részletekben hozzáadunk 336 g kálium-permanganátot 500 ml vízben oldva. Ezután az elegyet még 7 óra hosszat 80 °C hőmérsékleten tartjuk. Lehűlés után 500 ml 2 n nátrium-hidroxidot adunk hozzá, éterrel extraháljuk és a vizes fázist koncentrált sósavval megsavanyítjuk. Eközben a termék olaj formájában kiválik, amely hosszabb keverés után kristályosodik. Szűrés után híg sósavval mossuk, szárítjuk, és 53,6 g kívánt terméket nyerünk fehér kristályok formájában. Op.: 136-138 °C.

Az alábbi 1. táblázat vegyületeit az A és B példákban leírt eljárással kapjuk. Az ehhez alkalmazott benzoil-kloridokat a C és D példák szerint állítjuk elő.

1. Táblázat
(I) általános képletű vegyületek

Pl.sz. R ¹	n	R ²	R ³	O-R ⁴	Öp.
1	0	F	H	OCH ₂ F	
2	0	F	H	OCHF ₂	122-123
3 4-CH ₃	1	F	H	OCHF ₂	
4 5-CH ₃	1	F	H	OCHF ₂	
5 4,4-(CH ₃) ₂	2	F	H	OCHF ₂	123-124
6 5,5-(CH ₃) ₂	2	F	H	OCHF ₂	
7 4,5-(CH ₃) ₂	2	F	H	OCHF ₂	
8 4,6-(CH ₃) ₂	2	F	H	OCHF ₂	
9 4,4,5-(CH ₃) ₃	3	F	H	OCHF ₂	
10 4,4,6-(CH ₃) ₃	3	F	H	OCHF ₂	
11 4,5,5-(CH ₃) ₃	3	F	H	OCHF ₂	
12 4,5,6-(CH ₃) ₃	3	F	H	OCHF ₂	
13	0	F	Cl	OCHF ₂	
14	0	F	CH ₃	OCHF ₂	
15	0	F	CF ₃	OCHF ₂	
16	0	F	OCH ₃	OCHF ₂	
17	0	Cl	H	OCH ₂ F	
18	0	Cl	H	OCHF ₂	68 - 72
19	0	Cl	H	OCH ₂ CF ₃	
20	0	Cl	H	OCF ₂ CHF ₂	
21	0	Cl	H	OCF ₂ CHFC1	
22	0	Cl	H	OCH ₂ CH ₂ Cl	
23 4-CH ₃	1	Cl	H	OCHF ₂	olaj
24 4-CH ₃	1	Cl	H	OCH ₂ F	
25 5-CH ₃	1	Cl	H	OCHF ₂	
26 5-CH ₃	1	Cl	H	OCH ₂ F	
27 4,4-(CH ₃) ₂	2	Cl	H	OCHF ₂	olaj

1. Táblázat (folytatás)

Ph. sz.	R ¹	n	R ²	R ³	O-R ⁴	d.p.
28	4,4-(CH ₃) ₂	2	Cl	H	OCH ₂ F	
29	5,5-(CH ₃) ₂	2	Cl	H	OCHF ₂	olaj
30	5,5-(CH ₃) ₂	2	Cl	H	OCH ₂ F	
31	4,5-(CH ₃) ₂	2	Cl	H	OCHF ₂	olaj
32	4,6-(CH ₃) ₂	2	Cl	H	OCHF ₂	114
33	4,4,5-(CH ₃) ₃	3	Cl	H	OCHF ₂	Oil olaj
34	4,4,5-(CH ₃) ₃	3	Cl	H	OCH ₂ F	
35	4,4,6-(CH ₃) ₃	3	Cl	H	OCHF ₂	108 - 110
36	4,4,6-(CH ₃) ₃	3	Cl	H	OCH ₂ F	
37	4,5,5-(CH ₃) ₃	3	Cl	H	OCHF ₂	
38	4,5,6-(CH ₃) ₃	3	Cl	H	OCHF ₂	
39	4-CH ₂ CH ₃	1	Cl	H	OCHF ₂	125
40	4-CH(CH ₃) ₂	1	Cl	H	OCHF ₂	olaj
41	4-Ciklopentil	1	Cl	H	OCHF ₂	
42	4-Ph	1	Cl	H	OCHF ₂	olaj
43	5-CH(CH ₃) ₂	1	Cl	H	OCHF ₂	
44		0	Cl	F	OCHF ₂	
45		0	Cl	Cl	OCH ₂ F	
46		0	Cl	Cl	OCHF ₂	
47		0	Cl	CH ₃	OCHF ₂	
48	4,4-(CH ₃) ₂	2	Cl	CH ₃	OCHF ₂	
49		0	Cl	CF ₃	OCHF ₂	
50		0	Cl	OCH ₃	OCHF ₂	
51		0	Cl	OCHF ₂	OCHF ₂	
52		0	Cl	SCH ₃	OCHF ₂	
53		0	NO ₂	H	OCH ₂ F	
54		0	NO ₂	H	OCHF ₂	olaj
55		0	NO ₂	H	OCH ₂ CF ₃	
56		0	NO ₂	H	OCF ₂ CHF ₂	
57		0	NO ₂	H	OCF ₂ CHFC1	130 (bőmilk)
58		0	NO ₂	H	OCH ₂ CH ₂ Cl	
59	4-CH ₃	1	NO ₂	H	OCHF ₂	olaj
60	4-CH ₃	1	NO ₂	H	OCH ₂ F	
61	5-CH ₃	1	NO ₂	H	OCHF ₂	120-122
62	5-CH ₃	1	NO ₂	H	OCH ₂ F	
63	4,4-(CH ₃) ₂	2	NO ₂	H	OCHF ₂	olaj

1. Táblázat (folytatás)

Pl.sz.	R ¹	n	R ²	R ³	O-R ⁴	U.s.
64	4,4-(CH ₃) ₂	2	NO ₂	H	OCH ₂ F	
65	5,5-(CH ₃) ₂	2	NO ₂	H	OCHF ₂	olaj
66	5,5-(CH ₃) ₂	2	NO ₂	H	OCH ₂ F	
67	4,5-(CH ₃) ₂	2	NO ₂	H	OCHF ₂	olaj
68	4,6-(CH ₃) ₂	2	NO ₂	H	OCHF ₂	
69	4,4,5-(CH ₃) ₃	3	NO ₂	H	OCHF ₂	olaj
70	4,4,5-(CH ₃) ₃	3	NO ₂	H	OCH ₂ F	
71	4,4,6-(CH ₃) ₃	3	NO ₂	H	OCHF ₂	olaj
72	4,4,6-(CH ₃) ₃	3	NO ₂	H	OCH ₂ F	
73	4,5,5-(CH ₃) ₃	3	NO ₂	H	OCHF ₂	
74	4,5,6-(CH ₃) ₃	3	NO ₂	H	OCHF ₂	
75	4-CH ₂ CH ₃	1	NO ₂	H	OCHF ₂	
76	4-CH(CH ₃) ₂	1	NO ₂	H	OCHF ₂	olaj
77	4-Ciklopentil	1	NO ₂	H	OCHF ₂	
78	4-Ph	1	NO ₂	H	OCHF ₂	170
79	5-CH(CH ₃) ₂	1	NO ₂	H	OCHF ₂	
80		0	NO ₂	F	OCHF ₂	
81		0	NO ₂	Cl	OCH ₂ F	
82		0	NO ₂	Cl	OCHF ₂	
83		0	NO ₂	CH ₃	OCHF ₂	
84	4,4-(CH ₃) ₂	2	NO ₂	CH ₃	OCHF ₂	
85		0	NO ₂	CF ₃	OCHF ₂	
86		0	NO ₂	OCH ₃	OCHF ₂	
87		0	NO ₂	OCHF ₂	OCHF ₂	
88		0	NO ₂	SCH ₃	OCHF ₂	
89		0	CN	H	OCH ₂ F	
90		0	CN	H	OCHF ₂	
91	4-CH ₃	1	CN	H	OCHF ₂	
92	5-CH ₃	1	CN	H	OCHF ₂	
93	4,4-(CH ₃) ₂	2	CN	H	OCHF ₂	
94	5,5-(CH ₃) ₂	2	CN	H	OCHF ₂	
95	4,4,5-(CH ₃) ₃	3	CN	H	OCHF ₂	
96	4,4,6-(CH ₃) ₃	3	CN	H	OCHF ₂	
97		0	CN	Cl	OCHF ₂	
98		0	CN	CH ₃	OCHF ₂	
99		0	CN	OCH ₃	OCHF ₂	

1. Táblázat (folytatás)

Pl.sz. R ¹	n	R ²	R ³	O-R ⁴	G.p.
100	0	CH ₃	H	OCH ₂ F	
101	0	CH ₃	H	OCHF ₂	
102 4-CH ₃	1	CH ₃	H	OCHF ₂	
103 5-CH ₃	1	CH ₃	H	OCHF ₂	
104 4, 4- (CH ₃) ₂	2	CH ₃	H	OCHF ₂	
105 5, 5- (CH ₃) ₂	2	CH ₃	H	OCHF ₂	
106 4, 4, 5- (CH ₃) ₃	3	CH ₃	H	OCHF ₂	
107 4, 4, 6- (CH ₃) ₃	3	CH ₃	H	OCHF ₂	
108	0	CH ₃	Cl	OCHF ₂	
109	0	CH ₃	OCH ₃	OCHF ₂	
110	0	CF ₃	H	OCH ₂ F	
111	0	CF ₃	H	OCHF ₂	
112 4-CH ₃	1	CF ₃	H	OCHF ₂	
113 5-CH ₃	1	CF ₃	H	OCHF ₂	
114 4, 4- (CH ₃) ₂	2	CF ₃	H	OCHF ₂	
115 5, 5- (CH ₃) ₂	2	CF ₃	H	OCHF ₂	
116 4, 4, 5- (CH ₃) ₃	3	CF ₃	H	OCHF ₂	
117 4, 4, 6- (CH ₃) ₃	3	CF ₃	H	OCHF ₂	
118	0	CF ₃	Cl	OCHF ₂	
119	0	CF ₃	OCH ₃	OCHF ₂	
120	0	OCH ₃	H	OCH ₂ F	
121	0	OCH ₃	H	OCHF ₂	
122 4-CH ₃	1	OCH ₃	H	OCHF ₂	
123 4, 4- (CH ₃) ₂	2	OCH ₃	H	OCHF ₂	
124 5, 5- (CH ₃) ₂	2	OCH ₃	H	OCHF ₂	
125 4, 4, 5- (CH ₃) ₃	3	OCH ₃	H	OCHF ₂	
126 4, 4, 6- (CH ₃) ₃	3	OCH ₃	H	OCHF ₂	
127	0	OCHF ₂	H	OCHF ₂	
128 4-CH ₃	1	OCHF ₂	H	OCHF ₂	
129 4, 4- (CH ₃) ₂	2	OCHF ₂	H	OCHF ₂	
130 5, 5- (CH ₃) ₂	2	OCHF ₂	H	OCHF ₂	
131 4, 4, 5- (CH ₃) ₃	3	OCHF ₂	H	OCHF ₂	
132 4, 4, 6- (CH ₃) ₃	3	OCHF ₂	H	OCHF ₂	
133	0	SCH ₃	H	OCHF ₂	
134 4, 4- (CH ₃) ₂	2	SCH ₃	H	OCHF ₂	
135 4, 4, 6- (CH ₃) ₃	3	SCH ₃	H	OCHF ₂	

1. Táblázat (folytatás)

Pl.sz.	R ¹	n	R ²	R ³	O-R ⁴	O.p.
136		0	SO ₂ CH ₃	H	OCH ₂ F	
137		0	SO ₂ CH ₃	H	OCHF ₂	
138	4-CH ₃	1	SO ₂ CH ₃	H	OCHF ₂	
139	5-CH ₃	1	SO ₂ CH ₃	H	OCHF ₂	
140	4, 4-(CH ₃) ₂	2	SO ₂ CH ₃	H	OCHF ₂	
141	5, 5-(CH ₃) ₂	2	SO ₂ CH ₃	H	OCHF ₂	
142	4, 4, 5-(CH ₃) ₃	3	SO ₂ CH ₃	H	OCHF ₂	
143	4, 4, 6-(CH ₃) ₃	3	SO ₂ CH ₃	H	OCHF ₂	
144		0	SO ₂ CH ₃	Cl	OCHF ₂	
145		0	SO ₂ CH ₃	OCH ₃	OCHF ₂	

B. Formálási példák

a) Porozószeret kapunk, ha 10 tömegrész (I) általános képletű vegyületet 90 tömeg % talkummal, mint inert anyaggal elkeverünk, és kalapácsos malomban megőrölünk.

b) Egy vízben könnyen diszpergálható nedvesíthető port kapunk, ha 25 tömegrész (I) általános képletű vegyületet 64 tömegrész kaolintartalmú kvarc inert anyagot, 10 tömegrész ligninszulfonsav káliumsót és 1 tömegrész oleoil-metil-taurinsav-nátriumsót mint nedvesítő és diszpergálószerrel összekeverünk és egy malomban megőrölünk.

c) Vízben könnyen diszpergálható diszperziós koncentrátumot kapunk, ha 20 tömegrész (I) általános képletű vegyületet, 6 tömegrész alkil-fenol-poliglikol-éterrel (Triton X 207), 3 tömegrész (8 EO) és 71 tömegrész paraffin ásványolajjal (forrástartomány körülbelül 255 - 277 °C felett)) összekeverünk és egy golyósmalomban 5 mikron alattira őrlünk.

d) Emulgeálható koncentrátumot kapunk 15 tömegrész (I) általános képletű vegyületből, 75 tömegrész ciklohexán oldószerből és 10 tömegrész oxietilezett nonil-fenol emulgeátorból.

e) Vízben diszpergálható granulátumot kapunk, ha 75 tömegrész (I) általános képletű vegyületet 10 tömegrész ligninszulfonsav kalciumsót és 5 tömegrész nátrium-lauril-szulfátot 3 tömegrész polivinil-alkoholt és 7 tömegrész kaolint összekeverünk, megőrölünk és a port forgóágyban a víz mint granulátum folyadék felpermetezésével granulálunk.

f) Egy vízben diszpergálható granulátumot kapunk, ha 25 tömegrész (I) általános képletű vegyületet 5 tömegrész 2,2'-di-

naftil-metán-6,6'-diszulfonsav-nátriumsót, 2 tömegrész oleoil-metil-aurinsav-nátriumsót, 1 tömegrész polivinil-alkoholt, 17 tömegrész kalcium-karbonátot és 50 tömegrész vizet egy kolloid malomban homogenizálunk és előaprítunk, majd egy gyöngymalomban megőrölünk és az így kapott szuszpenziót egy permet toronyban porlasztóval szétporítunk és szárítunk.

g) Egy extruder granulátumot kapunk, ha 20 tömegrész hatóanyagot, 3 tömegrész ligninszulfonsav nátriumsót, 1 tömegrész karboxi-metil-cellulózt és 76 tömegrész kaolint elkeverünk, megőrölünk és vízben megnedvesítünk. Az elegyet extrudáljuk, majd légáramban szénatomos.

C. Biológiai példák

A gyomnövények károsodását, illetve a kultúrnövények tűrőképességét olyan kulcs szerint értékeljük, melyben a hatékonyságot 0-5-ig fejezzük ki.

- 0 nincs hatás
- 1 0 - 20 % hatás illetve károsodás
- 2 20 - 40 % hatás illetve károsodás
- 3 40 - 60 % hatás illetve károsodás
- 4 60 - 80 % hatás illetve károsodás
- 5 80 - 100 % hatás illetve károsodás.

1. Gyomirtó hatás kikelés előtti eljárással

Egy- és kétszikű gyomnövények magvait illetve gumó darabjait homokos agyag földdel töltött műanyag cserepekbe helyezzük és befedjük földdel. A nedvesíthető por vagy emulzió koncentrátum formájában készített készítményt vizes szuszpenzió illetve emulzió formájában 600 - 800 liter/ha felhasznál

vízzel különböző dózisokban alkalmazzuk a föld felszínére.

Kezelés után a cserepeket melegháza helyezzük és számára jó növekedési feltételek között tartjuk. A növények illetve a kikelési károsodás optikai kiértékelését a kísérleti növények kikelése után mintegy 3-4 héttel összehasonlítjuk a kezeletlen kontrollal. Ahol az értékelési számok mutatják, a találmány szerint előállított vegyületek jó herbicid hatást mutatnak kikelés előtti eljárással a gyomok és a fűvek széles spektruma ellen (lásd 2. táblázat).

2. Táblázat

Találmány szerinti vegyületek kikelés előtti hatása

Példa száma	Dózis (kg a.i./ha)	STME	CRSE	SIAL	LOMU	ECCR	AVSA
18	1,25	5	5	5	2	5	2
27	1,25	5	5	5	5	5	5
29	1,25	5	5	5	3	5	2
33	1,25	5	5	5	4	5	2
35	1,25	5	5	5	5	5	3
42	1,25	4	4	1	2	2	0
54	1,25	5	5	5	5	5	5
63	1,25	5	5	5	5	5	5
65	1,25	5	5	5	5	5	3
69	1,25	5	5	5	5	5	3
71	1,25	5	5	5	5	5	4
76	1,25	5	5	5	5	5	3
78	1,25	5	5	5	4	5	3

A 2. táblázatban használt rövidítések:

STME = *Stellaria media*

CRSE = *Chrysanthemum segetum*

SIAL = *Sinapis alba*

LOMU = *Lolium multiflorum*

ECCR = *Echinochloa crus-galli*

AVSA = *Avena sativa*

a.i. = hatóanyag (a tiszta hatóanyagra vonatkoztatva)

Egy összehasonlításra alkalmas kikelés előtti hatás, mint a 2. táblázatban felsorolt példákban mutatkozik a 23., 40., 31., 57, 59., 61. és 67. példák szerinti vegyületeknél is a következő növényekkel szemben: *Avena fatua*, *Alopecurus myosuroides*, *Setaria pumila*, *Poa annua*, *Stellaria media*, *Pharbitis purpurea*, *Lolium multiflorum*, *Echinochloa crus-galli*, *Cyperus esculentus*, *Sinapis alba*, *Galium aparine*, *Chrysanthemum segetum*, *Matricaria inodora* és *Amaranthus retroflexus*.

2. Kikelés utáni gyomirtás

Egy- és kétszikű gyomok magvait illetve gumóit homokos agyagfölddel töltött műanyag cserepekbe helyezzük, befedjük földdel és jó növekedési feltételek mellett neveljük melegházban. 3 héttel a vetés után a háromleveles stádiumban lévő kísérleti növényeket kezeljük.

A permetporok, illetve emulzió koncentrátumok formájában formált vegyületeket különböző dózisban 600 - 800 l/ha-ra átszámított vízmennyiségben permetezzük a növény zöld részeire, és 3-4 hét állás után optimális növekedési körülmények között

optikailag kiértékeljük a kísérleti növényeket a kezeletlen kontrollal összevetve.

A találmány szerinti készítmények a kikelés után is jó herbicid hatást mutatnak széles spektrumú fontos fűvek és gyomok ellen (ld. 3. táblázat).

3. Táblázat

Találmány szerinti vegyületek kikelés utáni hatása

Példa száma	Dózis (kg a.i./ha)	STME	CRSE	SIAL	LOMU	ECCR	AVSA
18	1,25	5	2	5	1	4	1
27	1,25	4	4	5	4	4	3
29	1,25	4	3	5	1	4	0
33	1,25	5	4	5	2	3	3
35	1,25	5	3	4	4	5	3
42	1,25	3	3	3	0	1	0
54	1,25	5	5	5	3	5	1
63	1,25	5	4	5	5	5	2
65	1,25	5	5	5	3	5	2
69	1,25	5	4	5	4	5	3
71	1,25	5	3	5	5	4	4
76	1,25	5	5	5	5	5	2
78	1,25	4	4	5	1	4	0

Rövidítések: lásd a 2. táblázatnál.

vízzel különböző dózisokban alkalmazzuk a föld felszínére.

Kezelés után a cserepeket melegházba helyezzük és számára jó növekedési feltételek között tartjuk. A növények illetve a kikelési károsodás optikai kiértékelését a kísérleti növények kikelése után mintegy 3-4 héttel összehasonlítjuk a kezeletlen kontrollal. Ahol az értékelési számok mutatják, a találmány szerint előállított vegyületek jó herbicid hatást mutatnak kikelés előtti eljárással a gyomok és a fűvek széles spektruma ellen (lásd 2. táblázat).

2. Táblázat

Találmány szerinti vegyületek kikelés előtti hatása

Példa száma	Dózis (kg a.i./ha)	STME	CRSE	SIAL	LOMU	ECCR	AVSA
18	1,25	5	5	5	2	5	2
27	1,25	5	5	5	5	5	5
29	1,25	5	5	5	3	5	2
33	1,25	5	5	5	4	5	2
35	1,25	5	5	5	5	5	3
42	1,25	4	4	1	2	2	0
54	1,25	5	5	5	5	5	5
63	1,25	5	5	5	5	5	5
65	1,25	5	5	5	5	5	3
69	1,25	5	5	5	5	5	3
71	1,25	5	5	5	5	5	4
76	1,25	5	5	5	5	5	3
78	1,25	5	5	5	4	5	3

Egy összehasonlításra alkalmas kikelés utáni hatást mutatnak még a 23., 40., 31., 57, 59., 61. és 67. példák szerinti vegyületeknél is a következő növényekkel szemben: *Avena fatua*, *Alopecurus myosuroides*, *Setaria pumila*, *Poa annua*, *Stellaria media*, *Pharbitis purpurea*, *Lolium multiflorum*, *Echinochloa crus-galli*, *Cyperus esculentus*, *Sinapis alba*, *Galium aparine*, *Chrysanthemum segetum*, *Matricaria inodora* és *Amaranthus retroflexus*.

3. Kultúrnövények tűrőképessége

További kísérletekben melegházban nagyszámú kultúrnövény és gyomok magvait helyeztük homokos agyagos talajba, és földdel betakartuk.

A cserepek egy részét azonnal az 1. pont szerint kezeltük, a többit melegházba helyeztük, míg a növények két-három igazi levelet ki nem fejlesztettek, majd a találmány szerinti anyagokkal bepermeteztük különböző dózissal a 2. pont szerint. 4-5 héttel az alkalmazás után és növényházban történő állás után optikailag kiértékeltek, hogy a találmány szerinti vegyületek a két csíraleveles kétszikű kultúrákat, például szója, gyapot, repce, cukorrépa és burgonya, a kikelés előtti és utáni eljárásban magas hatóanyag dózissal is megkímélték. Bizonyos anyagok ezenkívül további kultúrákat is megkíméltek, például árpa, rozs, bóza, *Sorghum*, kukorica vagy rizs. Az (I) általános képletű vegyületek tehát nem kívánatos gyomirtásban nagyfokú szelektivitást mutatnak a mezőgazdasági kultúrákban.

Szabadalmi igénypontok

1. Herbicid készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként egy (I) általános képletű vegyületet vagy sóit - ahol n értéke 0 - 6,

- R^1 jelentése azonos vagy különböző, egyenes vagy elágazó láncú 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, elágazó 3 - 4 szénatomos alkil-, 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport és fenilcsoport, ahol a csoportok szubsztituátlanok vagy egy vagy több halogénatommal szubsztituáltak lehetnek,
- R^2 jelentése halogénatom, nitro-, ciano-, 1 - 3 szénatomos alkil-, 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-, 1 - 3 szénatomos alkoxi-, 1 - 3 szénatomos halogén-alkoxi-, 1 - 3 szénatomos tio-alkil-csoport, R^aSO_2- , R^aSO_2-O- , $R^aSO_2NR^b-$, ahol R^a és R^b egymástól függetlenül 1 - 2 szénatomos alkil- vagy 1 - 2 szénatomos halogén-alkil-csoportot jelentenek,
- R^3 jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, 1 - 3 szénatomos alkil- vagy 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-csoport, 1 - 3 szénatomos alkoxi- vagy 1 - 3 szénatomos halogén-alkoxi- vagy 1 - 3 szénatomos alkiltio-csoport, és
- R^4 jelentése 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-csoport - tartalmazza a szokásos formálási segédanyagok mellett.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol

n értéke 0 - 4,

R^1 jelentése azonos vagy különböző, egyenes vagy elágazó

láncú 1 - 3 szénatomos alkil-, izopropil-, 4 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport és fenilcsoport, és az előző négy csoport lehet szubsztituálatlan vagy egy vagy több klór-atommal és fluoratommal szubsztituált,

R² jelentése halogénatom, nitro-, ciano-, 1 - 3 szénatomos alkil-, 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-, 1 - 2 szénatomos alkoxi-, 1 - 2 szénatomos halogén-alkoxi-, R^aSO₂- csoport, ahol R^a jelentése a fenti,

R³ jelentése hidrogén- vagy halogénatom, 1 - 2 szénatomos alkil-, 1 - 2 szénatomos halogén-alkil-, 1 - 2 szénatomos alkoxi-, 1 - 2 szénatomos halogén-alkoxi- vagy 1 - 2 szénatomos alkil-tio-csoport és

R⁴ jelentése 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-csoport.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol

n értéke 0 - 3,

R¹ jelentése 1 - 3 szénatomos alkil-, ciklopentil- vagy fenilcsoport,

R² jelentése fluor- vagy klóratom, nitro-, ciano-, metil-, trifluor-metil-, metoxi-, difluor-metoxi-, trifluor-metoxi- vagy metil-szulfonil-csoport,

R³ jelentése hidrogén- vagy halogénatom, metil-, trifluor-metil-, metoxi-, difluor-metoxi-, trifluor-metoxi- vagy metil-tio-csoport,

R⁴ jelentése például CH₂F, CHF₂, CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃, CH₂CH₂Cl, CH₂CH₂F, CH₂CHF₂, CH₂CF₃, CHF-CH₃, CHF-CH₂F,

CHFCHF₂, CF₂-CH₃, CF₂-CH₂F, CF₂CHF₂, CF₂-CF₃, CF₂CHFCl,
CHFCHFCl, CH₂CCl₃, CH₂CHCl₂, CHFCHCl₂, CF₂CHCl₂, CHFCH₂Cl
vagy CF₂CH₂Cl csoport.

4. Eljárás (I) általános képletű vegyületek és sóik - ahol
a képletben

n értéke 0 - 6,

- R¹ jelentése azonos vagy különböző, egyenes vagy elágazó
láncú 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, elágazó 3 - 4 szén-
atomos alkil-, 3 - 6 szénatomos cikloalkilcsoport és
fenilcsoport, ahol a csoportok szubsztituátlanok vagy
egy vagy több halogénatommal szubsztituáltak lehetnek,
- R² jelentése halogénatom, nitro-, ciano-, 1 - 3 szénatomos
alkil-, 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-, 1 - 3 szénatomos
alkoxi-, 1 - 3 szénatomos halogén-alkoxi-, 1 - 3 szénato-
mos tio-alkil-csoport, R^aSO₂-, R^aSO₂-O-, R^aSO₂NR^b-, ahol
R^a és R^b egymástól függetlenül 1 - 2 szénatomos alkil-
vagy 1 - 2 szénatomos halogén-alkil-csoportot jelentenek,
- R³ jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, 1 - 3 szénatomos
alkil- vagy 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-csoport, 1 - 3
szénatomos alkoxi- vagy 1 - 3 szénatomos halogén-alkoxi-
vagy 1 - 3 szénatomos alkiltio-csoport, és
- R⁴ jelentése 1 - 3 szénatomos halogén-alkil-csoport -
előállítására, azzal jellemezve, hogy

a) egy (II) általános képletű ciklohexán-diont (III)
általános képletű savkloriddal (IV) képletű enoléterrre reagál-
tatunk, és ez utóbbit cianid-forrás, vagy Lewis-sav jelenlété-
ben (I) általános képletű vegyületté rendezzük át, vagy

b) egy (II) általános képletű ciklohexán-diont (V) általános képletű benzoil-cianiddal reagáltatunk, ahol a (II) - (V) képletekben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és n a fenti jelentésű.

5. Növényi növekedésszabályozó készítmény, azzal jellemezve, hogy egy (I) általános képletű vegyületet tartalmaz hatóanyagként vagy ennek sóját a szokásos formálási és adott esetben felületaktív anyagok mellett.

6. Eljárás gyomnövények szelektív irtására, azzal jellemezve, hogy egy 1-3. igénypontok szerinti vegyületet vagy sóját hatásos mennyiségben a növényre, a növény magjaira vagy a termesztési felületre alkalmazzuk.

7. Eljárás növények növekedésszabályozására, azzal jellemezve, hogy egy 1-3. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületet vagy sóját hatásos mennyiségben a növényre, a növények magjaira vagy termesztési felületre alkalmazzuk.

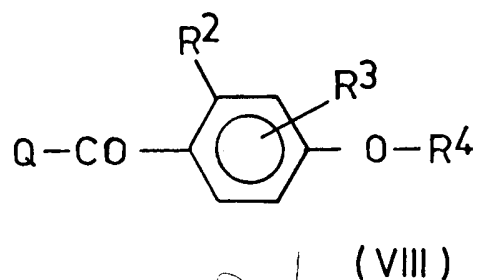
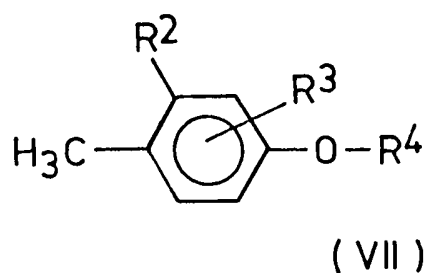
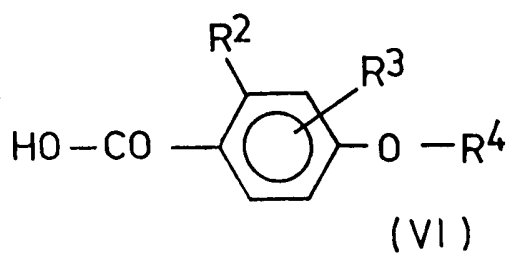
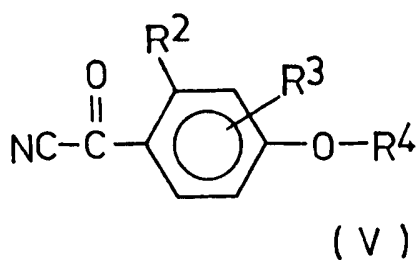
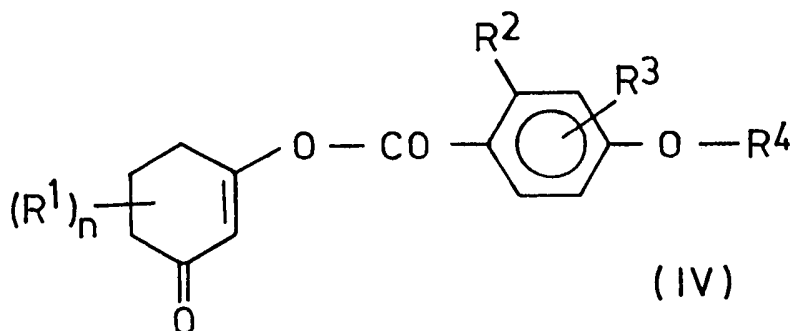
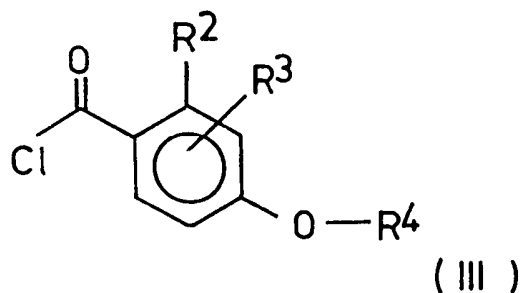
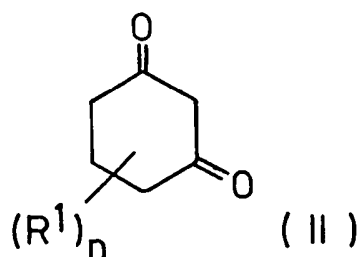
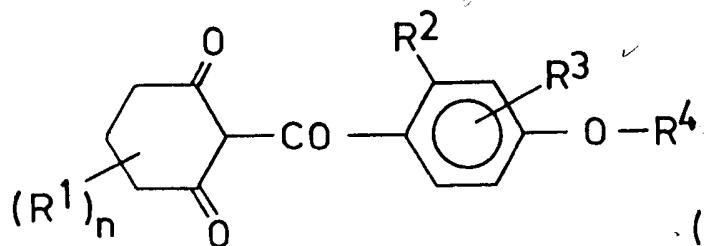
8. Eljárás (VIII) általános képletű vegyületek - ahol Q jelentése klór-, cianid-, OH vagy O^-Me^+ , ahol Me^+ jelentése szervetlen vagy szerves kation, és R^2 , R^3 és R^4 jelentése a fenti -, előállítására, azzal jellemezve, hogy egy (VII) általános képletű toluolt kálium-permanganáttal vagy salétromsavval (VIII) általános képletű vegyületté alakítunk, ahol Q jelentése karboxilcsoport, oxidálással, és ha Q jelentése klóratom, akkor halogénezzük, vagy ha Q jelentése cianid, akkor benzoil-cianiddá alakítjuk.

+ 2 rajzlap



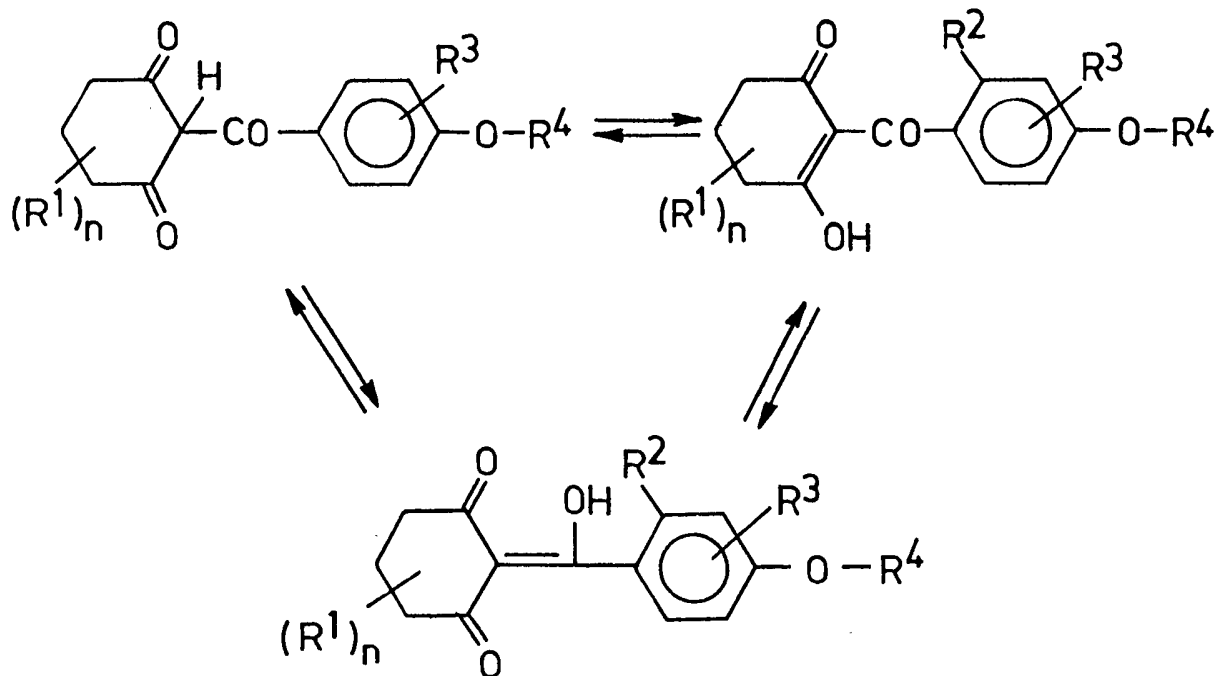
A meghatalmazott:

DANUBIA
Származási és Vagyoni Kft.
45



Handwritten signature and notes:

1.) reakcióvázlat



2.) reakcióvázlat

