

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

210 748 B

(21) A bejelentés ügyszáma: 2893/91
(22) A bejelentés napja: 1991. 09. 06.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 40 28 392 1990. 09. 07. DE

(51) Int. Cl.⁶

A 01 N 43/653

A 01 N 43/50

C 07 D 405/06

C 07 D 303/12

(40) A közzététel napja: 1992. 03. 30.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1995. 07. 28.

(72) Feltalálók:

dr. Ammermann, Eberhard, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. Seele, Rainer, Fussgönheim (DE)
dr. Rentzea, Costin, Heidelberg (DE)
dr. Lorenz, Gisela, Neustadt (DE)

(73) Szabadalmas:

BASF AG., Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képviseelő:

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

(54) **Azolid-metil-oxiránokat tartalmazó fungicidkészítmények és eljárás a hatóanyagok előállítására és a készítmények alkalmazására**

(57) KIVONAT

A találmány az (I) általános képletű azolid-metil-oxiránokat és savaddíciós sóikat tartalmazó fungicid készítményekre, a hatóanyagok előállítási eljárására, valamint kártevő gombák elleni védekezési eljárásra vonatkozik. A képletben

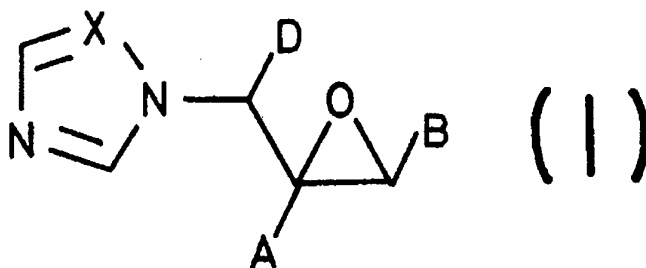
A jelentése adott esetben 1–4 szénatomos halogén-al-

kil- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal szubsztituált fenilcsoport,

B jelentése halogén-fenil-csoport,

D jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport és

X jelentése nitrogénatom vagy metincsoport.



A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű új azolil-metil-oxirán-származékok előállítására, valamint az ezeket a vegyületeket hatóanyagként tartalmazó gombaölő készítmények.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű vegyületeknek valamint növényélettanilag elfogadható savaddíciós sóiknak jobb fungicid hatásuk van, mint az eddig ismert azolvegyületeknek.

A DE-A 3 218 130 számú leírás fungicid hatású azolil-metil-oxirán-származékokat ismertet, amelyekben az oxirángyűrű különböző szubsztituenseket tartalmaz, és metilénsoporton keresztül kapcsolódik szubsztituátlan triazolil- vagy imidazolilcsoportoz.

Az (I) általános képletben

A jelentése adott esetben 1-4 szénatomos halogén-alkil- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal szubsztituált fenilcsoport;

B jelentése halogén-fenilcsoport;

D jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport és

X jelentése nitrogénatom vagy metincsoport.

Az (I) általános képletű vegyületnek királis centrumai vannak, ezért általában racemátjai formájában, illetve eritro- és treoformái diasztereomer elegyként fordulhat elő. Az eritro- és treodiasztereomerek szokásos módszerekkel, például eltérő oldhatóságuk alapján vagy oszlopkromatografálással választhatók szét és tiszta formában különíthetők el. Az elkülönített diasztereomerekből ismert módon nyerhetők az egységes enantiomerek. Fungicid hatóanyagként mind az egységes diasztereomerek, illetve enantiomerek, mind ezek elegyei felhasználhatók. Ezek a hatóanyagok is a találmány oltalmi körébe tartoznak.

Előnyösek azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyek képletében

A adott esetben 1-4 szénatomos halogén-alkil-, előnyösen trifluor-metilcsoporttal vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport;

B fluor- vagy klóratommal monoszubsztituált fenilcsoport, és

D jelentése 1-8, előnyösen 1-4 szénatomos alkilcsoport, főleg metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, szek-butil- és terc-butilcsoport; a több mint 4 szénatomos alkilcsoportok közül előnyös az n-pentil- és a neopentilcsoport.

Savaddíciós sók lehetnek például a sósavval, hidrogén-bromiddal, kénsavval, salétromsavval, foszforsavval, oxálsavval vagy a dodecil-benzolszulfonsavval képzett savaddíciós sók. A sók hatása a kationtól függ, az aniontól pedig nem. A találmány szerinti savaddíciós sók előállítására az (I) általános képletű azolil-metil-oxirán-származékokat a megfelelő savakkal reagáltatjuk.

Az (I) általános képletű vegyületeket például úgy állíthatjuk elő, hogy

(II) általános képletű vegyületet – a képletben A, B és D a fenti jelentésű és L nukleofil eliminálódó csoportot jelent – (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk; a képletben X a fenti jelentésű és Me hidrogén- vagy fématomot jelent.

Ha a (III) általános képletben Me hidrogénatomot

jelent, úgy a reakciót adott esetben oldó- vagy hígítószemben, 10 °C és 120 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre, adott esetben a reakcióelegyhez szerves bázist és reakciógyorsítót is adva. A reakcióban előnyös oldó- és hígítószerke lehetnek a ketonok, így az acetone, metil-etil-ketone vagy a ciklohexanone, a nitrilek, így az acetonitril vagy a propionitril, az alkoholok, így a metanone, etanone, izopropanone, n-butanone vagy a glikol, az észterek, így az etil-acetát, metil-acetát vagy a butil-acetát, az éterek, így a tetrahydrofurán, dietil-éter, dimetoxi-etán, dioxán vagy a diizopropil-éter, az amidok, így a dimetil-formamid, dimetil-acetamid vagy az N-metil-pirrolidone, továbbá a dimetilszulfoxid, a szulfolán vagy ezek megfelelő elegyei.

A reakcióelegyhez adható megfelelő bázisok, amelyek a reakcióban adott esetben savmegkötőszereként is szerepelhetnek, például az alkálifém-hidroxidok, így a lítium-, nátrium- vagy kálium-hidroxid, az alkálifém-karbonátok, így a nátrium- vagy kálium-karbonát, a piridín vagy a 4-dimetil-amino-piridín. A reakcióhoz azonban más szokásos bázist is használhatunk.

Reakciógyorsítóként szerepelhetnek előnyösen a fém-halogenidek, így a nátrium-jodid vagy a kálium-jodid, a kvaterner ammónium sók, így a tetrabutil-ammónium-klorid, -bromid, -jodid vagy -hidrogén-szulfát, a benzil-trietil-ammónium-klorid vagy -bromid vagy a koronaéterek, így az 1,4,7,10-tetraoxa-ciklododekán, 1,4,7,10,13-pentaoxa-ciklopentadekán, 1,4,7,10,13,16-hexaoxa-ciklooktadekán, 2,5,8,15,18,21-hexaoxa-triciklo[20.4.0.0^{9,14}]hexakozá-9,11,13,22,24,26 (1)-hexaén vagy a 2,5,8,15,18,21-hexaoxa-triciklo[20.4.0.0^{9,14}]hexakozán.

Általában a reakciót 20 °C és 150 °C közötti hőmérsékleten, túlnyomáson vagy légköri nyomáson, folyamatosan vagy szakaszosan hajtjuk végre.

Ha a (III) általános képletben Me fématomot jelent, úgy a reakciót adott esetben oldó- vagy hígítószemben, -10 °C és 120 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre, adott esetben a reakcióelegyhez erős szerves bázist is adva. A reakcióban előnyös oldó- és hígítószerke lehetnek az amidok, így a dimetil-formamid, dietil-formamid, dimetil-acetamid, dietil-avetamid, N-metil-pirrolidone, hexametil-foszfotriamid, a szulfoxidok, így a dimetilszulfoxid és a szulfolán.

A reakcióelegyhez adható megfelelő bázisok, amelyek a reakcióban adott esetben savmegkötőszereként is szerepelhetnek, például az alkálifém-hidridek, így a lítium-, nátrium- és kálium-hidrid, az alkálifém-amidok, így a nátrium- és kálium-amid, továbbá a nátrium- vagy kálium-terc-butoxid.

A (II) általános képletű kiindulási vegyületet az (V) általános képletű megfelelő olefin epoxidálásával nyerjük (lásd G. Dittus-tól; Houben-Weyl-Müller: „Methoden der organischen Chemie” Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965 VI/3 kötet, 385. oldaltól).

Az (V) általános képletű vegyületek előállítására (VI) általános képletű megfelelő olefint ismert módszerek segítségével allil-helyzetben halogénezünk vagy oxidálunk.

Alkalmas halogénezőszers az N-klór- és az N-bróm-szukcinimid, a reakciót 20 °C és 100 °C közötti hőmérsékleten, halogénezett szénhidrogénben, így széntetrakloridban, triklór-etánban vagy diklór-metánban hajtva végre. Az allil-helyzetű oxidációhoz nehézfém-só, így például réz(I)-klorid vagy réz(I)-bromid jelenlétében persavésztereket használunk, így például perbenzoesav-terc-butilésztert vagy perecetsav-terc-butilésztert. A reakciót közömbös oldószerben, 10 °C és 100 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre.

Végül az így nyert (V) általános képletű allil-halogenideket, illetve -alkoholokat (II) általános képletű megfelelő epoxidokká alakítjuk át. Ebből a célból oxidáljuk az (V) általános képletű olefineket peroxikarbonsavakkal, így perbenzoesavval, 3-klór-perbenzoesavval, 4-nitro-perbenzoesavval, monoperftálsavval, perecetsavval, perpropionsavval, permaleinsavval, monoperborostyánkőssavval, perpelargonsavval vagy trifluor-perecetsavval, közömbös oldószerben, előnyösen klórozott szénhidrogénekben, például diklór-metánban, kloroformban, széntetrakloridban, diklór-etánban, de adott esetben akár ecetsavban, etil-acetátban, acetonban, dimetil-formamidban is, adott esetben pufferek, így nátrium-acetátnak, nátrium-karbonátnak, dinátrium-hidrogén-foszfátnak a jelenlétében. A reakciót 10 °C és 100 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre, és adott esetben jóddal, nátrium-volframáttal vagy fénnel katalizáljuk. Az oxidációhoz használhatjuk a hidrogén-peroxidnak (körülbelül 30%-os) metanollal, etanollal, acetonnal vagy acetonitrillal készült alkalikus oldatait is, 25–30 °C-on, valamint az alkálifém-hidroperoxidokat, például a terc-butil-hidroperoxidot, a reakcióelegyhez katalizátort, például nátrium-volframátot, pervolfrámsavat, molibdén-hexakarbonilt vagy vanadil-acetil-acetonátot adva. A fenti oxidálószereket részben magában a reakcióelegyben, in situ is előállíthatjuk.

Míg az így nyert (II) általános képletű epoxihalogenideket (L = halogénatom) az eljárás szerint azonnal reagáltathatjuk, addig a megfelelő epoxialkoholokat (L = hidroxicsoport) reakcióképes észterekké alakítjuk át, amiket azután az eljárás szerint reagáltatunk a (III) általános képletű vegyületekkel.

A (III) általános képletű vegyületekkel reagáltatni kívánt reakcióképes észterek előállítása általánosan ismert módszerek segítségével történik (Houben–Weyl–Müller: „Methoden der organischen Chemie”, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955., 9. kötet, 388., 663. és 671. oldal). Ilyen észterek például a metánszulfonsavval, trifluor-metánszulfonsavval, 2,2,2-trifluor-etánszulfonsavval, perfluor-butánszulfonsavval, p-toluolszulfonsavval, p-bróm-benzolszulfonsavval, p-nitrobenzolszulfonsavval vagy a benzolszulfonsavval képzett észterek.

Az (V) általános képletű vegyületeket az általánosan ismert olefinszintézisnek megfelelően állíthatjuk elő (Houben–Weyl–Müller: „Methoden der organischen Chemie” Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, V/1b kötet).

Példák a kiindulási vegyületek előállítására:

A) példa

1-(4-Fluor-fenil)-2-(3-trifluor-metil-fenil)-but-1-én-3-on

5 50 g (0,247 mol) 3-trifluor-metil-fenil-acetonnak 250 ml toluollal készült oldatához 27,8 g (0,224 mol) 4-fluor-benzaldehidet és 2 ml piridint adunk, és a reakcióelegyet a reakció során keletkező víz leválasztása közben forraljuk. Végül a reakcióelegyet 0,5 M sóssal egyszer majd vízzel háromszor kirázzuk, a szerves fázist nátrium-szulfáttal megszáritjuk és vákuumban bepároljuk. A bepárlási maradékot finom vákuumban (0,1 mbar) desztillálva 102 °C-on 62 g cím szerinti vegyületet nyerünk (kitermelés: 90%).

B) példa

2-(1-Hidroxi-etil)-2-(3-trifluor-metil-fenil)-3-(4-fluor-fenil)-oxirán

15 Az A) példa cím szerinti vegyületéből 62 grammot (0,2 mol) 300 ml metanolban oldunk, és az oldathoz 4 ml konc. nátrium-hidroxid oldatot adunk. A reakcióelegybe keverés közben, 0 °C-on lassan becsepegtetünk 16,4 g hidrogén-peroxidot úgy, hogy a reakcióelegy hőmérséklete 30 °C fölé ne emelkedjen. Az adagolás befejeződése után a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 6 óra hosszan keverjük, majd a reakcióelegybe beadunk kevés 10%-os nátrium-hidroxid oldatban oldott 2,5 g nátrium-bór-hidridet. Ezután a reakcióelegyet szobahőmérsékleten még 18 óra hosszan keverjük, a reakcióelegyhez 100 ml vizet adunk és a keletkezett emulziót diklór-metánnal kirázzuk. Az elkülönített szerves fázist nátrium-szulfáttal megszáritjuk és bepároljuk. Így 1:1 arányú diasztereomerelegyként nyerünk 60 g cím szerinti vegyületet (kitermelés: 92%).

C) példa

2-(1-Metil-szulfonil-oxi-etil)-2-(3-trifluor-metil-fenil)-3-(4-fluor-fenil)-oxirán

40 A B) példa cím szerinti vegyületéből 40 grammot (0,123 mol) feloldunk 200 ml diklór-metán és 21,5 ml trietil-amin elegyében, és az oldathoz szobahőmérsékleten hozzáadunk 17,6 g metánszulfonsav-kloridot. A reakcióelegyet 24 óra múlva vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal majd vízzel kirázzuk, a szerves fázist nátrium-szulfáttal megszáritjuk és vákuumban bepároljuk. A bepárlási maradékból 1:1 arányú diasztereomerelegyként nyerünk 45 g cím szerinti vegyületet (kitermelés: 91%).

Példa a hatóanyagok előállítására:

1. példa

cisz-2-1-(1,2,4-Triazol-1-il)-etil-2-(3-trifluor-metil-fenil)-3-(4-fluor-fenil)-oxirán

50 7,73 g (0,11 mol) 1,2,4-triazolt 100 ml N,N-dimetil-formamidban oldunk, az oldathoz hozzáadunk 15,6 g kálium-karbonátot és a reakcióelegy hőmérsékletét fél órán át 50 °C-on tartjuk, majd szobahőmérsékletre hűtjük. A C) példa cím szerinti vegyületének cisz izomerjéből 22,8 grammot (0,056 mol) feloldunk 50 ml N,N-dimetil-formamidban, és ezt az oldatot lassan becsepegtetjük a reakcióelegybe, majd a reakció-

elegyet szobahőmérsékleten 13 óra hosszan keverjük. Végül a reakcióelegyhez 100 ml vizet adunk, és a reakcióelegyet metil-terc-butil-éterrel többször kirázzuk. A szerves fázist vízzel mosva, nátrium-szulfáttal megszá-

rítva és vákuumban bepárolva 7,7 g cím szerinti vegyületet nyerünk (kitermelés: 36%). (1. sz. hatóanyag)

Az 1. példával analóg módon állíthatjuk elő az alábbi táblázatban felsorolt hatóanyagokat:

Táblázat
(I) általános képletű vegyületek

Szám	A	B	D	X	o. p./ ¹ H-NMR(ppm)
1	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	1,68 (d), 3,72 (s), 5,04 (g), 8,04, 8,14 (2s)
2	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH	1,62 (d), 4,39 (s), 4,48 (g)
3	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	N	
4	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	C ₃ H ₇	N	
5	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	C ₄ H ₉	N	
6	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	C ₅ H ₁₁	N	
7	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₁₃	N	
9	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
10	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	N	
11	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
12	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
13	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	N	
14	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	C ₃ H ₇	N	
15	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	izo-C ₃ H ₇	N	
16	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
17	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
18	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	N	
19	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₃ H ₇	N	
20	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	N	
21	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₂ H ₅	N	
34	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
35	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	N	0,90, 1,06 (2t), 3,92 (s)
36	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	C ₃ H ₇	N	
37	C ₆ H ₅	3-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
38	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
39	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	N	
40	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₃ H ₇	N	
41	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	N	
42	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₂ H ₅	N	
43	C ₆ H ₅	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
44	C ₆ H ₅	2-F-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	N	
45	C ₆ H ₅	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
46	C ₆ H ₅	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
47	C ₆ H ₅	4-F-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	N	
48	C ₆ H ₅	4-F-C ₆ H ₄	C ₃ H ₇	N	
49	C ₆ H ₅	2-Br-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
211	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
212	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
213	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	

Szám	A	B	D	X	o. p./ ¹ H-NMR(ppm)
214	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
216	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	1,72, 1,79 (2d), 3,66, 3,82 (2s), 3,94, 4,58 (2s), 7,94, 7,98, 8,04, 8,12 (4s)
217	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
218	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
219	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
221	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
222	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
223	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
224	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
226	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
227	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
228	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	
229	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	N	

Az (I) általános képletű, új vegyületek gombaölő készítmények hatóanyagaként alkalmazhatók.

Az új fungicid hatóanyagokat, illetve az ezeket hatóanyagként tartalmazó készítményeket például közvetlenül permetezhető oldatok, porok, szuszpenziók, magas százalékos tartalmú vizes, olajos vagy más szuszpenziók vagy diszperziók, emulziók, olajdiszperziók, paszták, porozó-, szórószerke vagy granulátumok alakjában használhatjuk fel permetezéssel, porlasztással, porozással, szórással vagy locsolással. A készítmények formája a felhasználás céljához igazodik; a készítményeknek minden esetben a hatóanyagok lehető legegyszerűsebb eloszlását kell biztosítaniuk.

A készítményekkel általában a növényeket bepermetezzük vagy beporozzuk, illetve a növények magjait kezeljük.

A készítményeket ismert módon állítjuk elő, például a hatóanyagok oldószerrel és/vagy hordozó anyaggal való hígításával, a készítményhez adott esetben emulgeálószerrel vagy diszpergálószerrel is adva; és ha a készítményben hígítószerként vizet használunk, úgy segédoldószerként más szerves oldószereket is alkalmazhatunk. Segédanyagokként lényegében a következők szerepelhetnek: oldószerek, így aromás vegyületek (például a xilol), klórozott aromás vegyületek (például a klór-benzol), paraffinok (például az ásványolajfrakciók), alkoholok (például a metanol, butanol), ketonok (például a ciklo-hexanon), aminok (például az etanolamin), a dimetil-formamid és a víz; hordozó anyagok, így a természetes kőzetlisztek (például a kaolin, agyag, talkum, kréta) és a szintetikus kőporok (például a nagyon diszperz kovasav, a szilikátok); emulgeálószerke, így a nem ionos és az anionos emulgeálószerke (például a polioxietilén-zsíralkohol-éterek, az alkil- és aril-szulfonátok) és diszpergálószerke, így a lignin-szulfitszenylyűgök és a metil-cellulóz.

Felületaktív anyagokként szerepelhetnek az aromás szulfonsavak, például a lignin-, fenol-, naftalin- és di-

butil-naftalinszulfonsav valamint a zsírsavak alkálifém, alkáliföldfém és ammónium sói, az alkil- és alkil- aril-szulfonátok, az alkil-, lauril-éter- és zsíralkohol-szulfátok, a szulfátzott hexa-, hepta- és oktadekanolok sói, a zsíralkohol-glikol-éterek sói, a szulfonált naftalinnak és származékainak formaldehiddel képzett kondenzációs termékei, a naftalinnak, illetve a naftalinszulfonsavaknak fenollal és formaldehiddel képzett kondenzációs termékei, a polioxietilén-oktil-fenol-éterek, etoxilezett izooktil-, oktil- vagy nonil-fenol, az alkil-fenil- és a tributil-fenil-poliglikol-éterek, alkil- aril-poliéter-alkoholok, az izotridecylalkohol, a zsíralkoloknak az etilénoxiddal képzett kondenzációs termékei, etoxilezett ricinusolaj, a polioxietilén- és a polioxipropilén-alkil-éterek, a laurilalkohol-poliglikol-éteracetát, a szorbitészter, lignin-szulfitszenylyűgök vagy a metil-cellulóz.

Porokat, szóró- és porozószerkeket a hatóanyagok szilárd hordozó anyaggal való összekeverésével vagy összeörlésével állíthatunk elő.

Granulátumokat, például bevont, impregnált és homogén granulátumokat a hatóanyagok a szilárd hordozó anyagon való megkötésével állíthatunk elő. Szilárd hordozó anyagok az ásványi termékek, így a szilikagél, kovasavak, kovasavgél, szilikátok, talkum, kaolin, mészkő, mész, kréta, bólusz, lösz, agyag, dolomit, diatomaföld, a kalcium- és magnézium-szulfát, magnézium-oxid, őrlött műanyagok, műtrágyák, így az ammónium-szulfát, -foszfát és -nitrát, a karbamid és a növényi termékek, így a gabonaliszt, fahéj-, fa- és csonthéj-őrlemények, a cellulózpor és egyéb szilárd hordozó anyagok.

Példák a találmány szerinti gombaölő készítményekre:

1. példa

90 tömegrész 1. sz. hatóanyagok 10 tömegrész N-metil- α -pirrolidonnal képzett oldata, amely a legfinomabb cseppekre eloszlatva alkalmazható.

II. példa

20 tömegrész 1 sz. hatóanyagból, 80 tömegrész xiloból, 8–10 mol etilénoxidnak és 1 mol olajsav-N-monooctanolamidnak 10 tömegrésznyi reakciótermékéből, 5 tömegrész dodecil-benzolszulfonsav kalciumsóból és 40 mol etilénoxidnak és 1 mol ricinusolajnak 5 tömegrésznyi reakciótermékéből álló elegy, amit vízben finoman eloszlatva vizes diszperziót nyerünk.

III. példa

20 tömegrész 1 sz. hatóanyagból, 40 tömegrész ciklohexanonból, 30 tömegrész izobutanolból és 40 tömegrész etilénoxidnak és 1 mol ricinusolajnak 20 tömegrésznyi reakciótermékéből álló vizes diszperzió.

IV. példa

20 tömegrész 1 sz. hatóanyagból, 25 tömegrész ciklohexanolból, 65 tömegrész 210–280 °C forrástartományú ásványolajfrakcióból és 40 mol etilénoxidnak és 1 mol ricinusolajnak 10 tömegrésznyi reakciótermékéből álló vizes diszperzió.

V. példa

80 tömegrész 1 sz. hatóanyagból, 3 tömegrész diizobutil-naftalin- α -szulfonsav nátrium sónak, 10 tömegrész ligninszulfonsav nátrium sónak (szulfitszennylúgból) és 7 tömegrész porított kavasavélnak kalapácsos malomban összeőrölt elegye, amit vízben finoman eloszlatva permetlét nyerünk.

VI. példa

3 tömegrész 1 sz. hatóanyag és 97 tömegrész finom szemcsés kaolin keveréke, ami 3%-os hatóanyagtartalmú porózószert.

VII. példa

30 tömegrész 1 sz. hatóanyagból és 92 tömegrész porított kavasavélnak felületére porlasztott 8 tömegrész paraffinolajból álló elegy, ami a hatóanyagból jó tapadóképeséget biztosít.

VIII. példa

40 tömegrész 1 sz. hatóanyagból, 10 tömegrész fenolszulfonsav/karbamid/formaldehid kondenzátum nátriumsóból, 2 tömegrész kavasavélnak és 48 tömegrész vízből álló, vízzel továbbhígítható, stabil vizes diszperzió.

IX. példa

20 tömegrész 1 sz. hatóanyagból, 2 tömegrész dodecil-benzolszulfonsav kalciumsóból, 8 tömegrész zsíralkohol-poliglikol-éterből, 20 tömegrész fenolszulfonsav/karbamid/formaldehid kondenzátum nátriumsóból és 68 tömegrész paraffinos ásványolajból álló stabil olajos diszperzió.

Az (I) általános képletű új vegyületek kitűnnek a fitopatogén gombák, főleg a tömlős gombák (Ascomycetes) és a bazidiumos gombák (Basidiomycetes) osztályába tartozó fitopatogén gombák elleni jó hatásukkal. Ezek részben szisztemikus hatásúak, és levél-, illetve talajfungicid szerek hatóanyagként alkalmazhatók.

Különösen fontos a nagy számú gombabetegség leküzdése a különböző haszonnövényeknél, így a búzánál, rozsnál, árpnál, zabnál, rizsnél, kukoricánál, a gyepnél, gyapotnál, szőlőnél, kávécsesernél, 5 cukornádnál, a szőlő- és gyümölcsstermesztésben, a dísznövényeknél és a zöldségeknél, így az uborkánál, babnál és a tökféléknél, valamint ezen növények magjainál.

A találmány szerinti új vegyületeket úgy alkalmazzuk, hogy a gombákat vagy a gombafertőzéstől megvédeni kívánt vetőmagvakat, növényeket, anyagokat vagy magát a talajt a hatóanyag fungiciden hatásos mennyiségével kezeljük.

A hatóanyagok alkalmazása történhet az anyagok, a 15 növények vagy magjaik gombafertőzöttsége előtt vagy után is.

Az (I) általános képletű vegyületek például a következő gombakártevők leküzdésére alkalmazhatók:

20 Erysiphe graminis, gabonán;
Erysiphe cichoracearum és Sphaerotheca fuliginea, tökféléken;

Podosphaera leucotricha, almán;

Uncinula necator, szőlőn;

Puccinia-fajok, gabonán;

25 Rhizoctonia-fajok, gyapoton és a gyepen;

Ustilago-fajok, gabonán és cukornádon;

Venturia inaequalis, almán;

Helminthosporium-fajok, gabonán;

Septoria nodorum, búzán;

30 Botrytis cinerea, szamócán és szőlőn;

Cercospora arachidicola, földimogyorón;

Pseudocercospora herpotrichoides, búzán és árpnán;

Pyricularia oryzae, rizsen;

Phytophthora infestans, burgonyán és paradicsomon;

35 Fusarium- és Verticillium-fajok, különböző növényeken;

Plasmopara viticola, szőlőn;

Alternaria-fajok, zöldségen és gyümölcsön.

40 Az (I) általános képletű új vegyületeket az anyagvédelemben (favédelemben) is felhasználhatjuk, például a Paecilomyces variotii ellen.

A gombaölő készítmények hatóanyagtartalma általában 0,1–95, előnyösen 0,5–90 tömegszázalék.

45 A felhasznált mennyiség a kívánt hatás fajtájától függően 0,02 és 3 kg hatóanyag/ha közötti érték.

A vetőmagkezeléshez általában 0,001–50, előnyösen 0,1–10 g hatóanyag/kg vetőmag szükséges.

A találmány szerinti új vegyületeket, mint fugicid hatóanyagokat a növényvédőszerekben más hatóanyagokkal, például gyomirtókkal, rovarölőkkel, növényi fejlődést szabályzókkal, más gombaölőkkel vagy akár műtrágyákkal is össze lehet keverni.

50 Az (I) általános képletű vegyületeket más fungicid hatóanyagokkal összekeverve sok esetben kiszélesedik a fungicid hatásspektrum.

60 Az (I) általános képletű vegyületek néhány jellegzetes képviselőjének fungicid hatását az DE-A-3 218 130 számú leírásból ismert 1-triazolil-metil-1-(4-metoxi-fenil)-2-(2-klór-fenil)-oxirán (A) hatásával összehasonlítva vizsgáltuk meg.

1. vizsgálat: *Búza-lisztharmat (Erysiphe graminis var. tritici) elleni hatás.*

Cserepekben nevelt búzasarjak („Frühgold” fajta) leveleit megpermetezzük 80 t% hatóanyag és 20 t% emulgeálószer keverékéből készült vizes permetlével. A permetréteg megszáradása után a leveleket beszórtuk búza-lisztharmat (*Erysiphe graminis var. tritici*) spóráival. Ezt követően a növényeket növényházban 20–22 °C-on és 75–80% relatív páratartalom mellett tároltuk. Hét nap elteltével vizuálisan meghatároztuk a lisztharmat fertőzés mértékét. Az eredményeket az alábbi táblázatban ismertetjük.

2. vizsgálat: *Búza-barnarozsda (Puccinia recondita) elleni hatás*

Cserepekben nevelt búzasarjak („Kanzler” fajta) leveleit beszórtuk a barnarozsda (*Puccinia recondita*) spóráival. Ezután a növényeket 24 órára 20–22 °C-os és magas páratartalmú (90–95%) kamrába helyeztük. Ezalatt a spórák kicsíráztak, és a spóratömlők a levél-szövetbe hatoltak. A fertőzött növényeket csepegősre permetezzük 80 t% hatóanyag és 20 t% emulgeálószer keverékéből készült vizes permetlével. A permetréteg megszáradása után a növényeket növényházban 20–22 °C-on és 65–70% relatív páratartalom mellett tároltuk. Nyolc nap elteltével vizuálisan meghatároztuk a levelek barnarozsda fertőzöttségét. Az eredményeket az alábbi táblázatban ismertetjük.

Hatóanyag száma	Fertőzött levélfelület (%) 250 ppm hatóanyagtartalmú vizes permetlével való kezelés után	
	1. vizsgálat	2. vizsgálat
1.	15	–
35.	15	0
216.	15	0
A (ismert)	–	15
Kezeletlen kontroll	65	60

– nem vizsgáltuk

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,1–95 tömeg% (I) általános képletű vegyület általános képletű azolil-metil-oxiránt – a képletben

A jelentése adott esetben 1–4 szénatomos halogén-alkil- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal szubsztituált fenilcsoport;

B jelentése halogén-fenil-csoport;

5 D jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport és

X jelentése nitrogénatom vagy metincsoport – vagy növényélettanilag elfogadható savaddíciós sóját tartalmazza a növényvédőszeres szokásos segédanyagai mellett.

20 2. Az 1. igénypont szerinti fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (I) általános képletű hatóanyagot vagy növényélettanilag elfogadható savaddíciós sóját tartalmazza, amelynek képletében

A jelentése adott esetben 1–4 szénatomos halogén-alkil- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport;

B monoklór- vagy monofluor-fenil-csoport;

D és X az 1. igénypontban megadott jelentésű.

20 3. Az 1. igénypont szerinti fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 2-[1-(1,2,4-triazol-1-il)-etil]-2-(3-/trifluor-metil/-fenil)-3-(4-fluor-fenil)-oxiránt vagy növényélettanilag elfogadható savaddíciós sóját tartalmazza.

25 4. Eljárás (I) általános képletű azolil-metil-oxiránok – a képletben

A jelentése adott esetben 1–4 szénatomos halogén-alkil- vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal szubsztituált fenilcsoport;

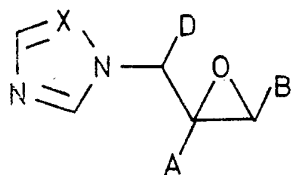
B jelentése halogén-fenil-csoport;

30 D jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport és

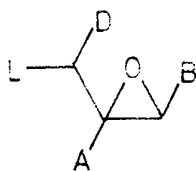
X jelentése nitrogénatom vagy metincsoport – vagy növényélettanilag elfogadható savaddíciós sóik előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képletű vegyületet – a képletben A, B és D a fenti

35 jelentésűek és L nukleofil lehasadó csoportot jelent – egy (III) általános képletű vegyülettel – a képletben X a fenti jelentésű és Me hidrogén- vagy fématomot jelent – reagáltatunk, és a kapott vegyületet kívánt esetben növényélettanilag elfogadható savaddíciós sójává alakítjuk.

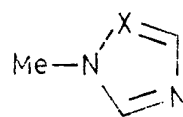
40 5. Eljárás kártevő gombák elleni védekezésre, *azzal jellemezve*, hogy a fertőzésnek kitett vagy fertőzött növényeket vagy életterüket, illetve vetőmagvaikat 0,02–3 kg/ha, illetve 0,001–50 g/kg vetőmag mennyiségű (I) általános képletű azolil-metil-oxiránt – A, B, D és X az 1. igénypontban megadott jelentésűek – vagy növényélettanilag elfogadható savaddíciós sóját tartalmazó készítménnyel kezeljük.



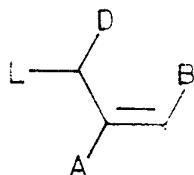
(I)



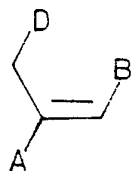
(II)



(III)



(V)



(VI)