

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

201 021 B

(22) Bejelentés napja: 1985.03.13.

(21) 940/85

(33) DE

(32) 1984.03.14.

(31) P 34 09 317.6

(51) Int Cl⁵

C 07 D 231/10

C 07 D 231/18

A 01 N 43/56

(41) (42) Közzététel napja: 1986.02.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.09.28.

(72) Feltalálók:

dr. Rieber Norbert, Mannheim,
dr. Boehm Heinrich, dr. Dressel
Juergen, Neuhausen, dr. Pommer
Ernst-Heinrich, Limburgerhof (DE)

(73) Szabadalmaz:

BASF AG., Ludwigshafen/Rhein (DE)

(54) ELJÁRÁS A TALAJ NITRIFIKÁLÓDÁSÁNAK GÁTLÁSÁRA 1-HIDROXI-PIRAZOL-SZÁRMAZÉKOKKAL, VALAMINT ELJÁRÁS 1-HIDROXI-PIRAZOL-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány eljárás a talaj nitrifikálódásának gátlására az (I) általános képletű 1-hidroxi-pirazol-származékokkal, valamint az (I) általános képletű vegyületek előállítására.

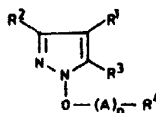
A képletben

A karbonil-, karbonil-oxi-, karbamoi-, szulfamoi- vagy szulfonilcsoportot jelent,

R¹, R² és R³ egymástól függetlenül hidrogén-, klór-, bróm- vagy jódatom,

R⁴ hidrogénatom vagy 1-16 szénatomos alkil-, 2-12 szénatomos alkenil-, 2-8 szénatomos alkinil-csoport, adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált 3-6 szénatomos cikloalkilcsoport, halogénatommal, karboxicssoporttal, 1-

4 szénatomos alkoxicssoporttal, (1-4 szénatomos alkil)-karbonil- vagy (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal, monohalogén-benzoilcsoporttal vagy dihalogén-fenoxicssoporttal szubsztituált 1-6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoporttal monoszubsztituált 2-4 szénatomos alkenilcsoport, 2-4 szénatomos halogén-alkinil-csoport, 1-3 halogénatommal, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, (1-4 szénatomos alkil)-karbonilcsoporttal, trihalogén-metil-csoporttal és/vagy nitrocssoporttal adott esetben szubsztituált fenilcsoport vagy adott esetben halogénatommal szubsztituált benzilcsoport és
n értéke 0 vagy 1.



(I)

A leírás terjedelme: 10 oldal, 2 ábra

HU 201 021 B

A találmány a talaj nitrifikálódásának gátlására 1-hidroxi-pirazol-származékokkal, valamint az 1-hidroxi-pirazol-származékok előállítására vonatkozik.

A növények fejlődéséhez szükséges kötött nitrogén a talajban ammóniumvegyületek és nitrátok alakjában lehet.

Az ammóniát a Nitrosomonas és Nitrobacter fajba tartozó baktériumok nitrítven keresztül nitráttá oxidálják. A nitrifikálódás mértéke függ a talaj jellegétől, a talaj pH-értékétől, a talaj nedvességtartalmától, és a talaj biológiai aktivitásától. Mivel a nitrát formájában kötött nitrogén könnyebben kimosódik, mint az ammóniumionokhoz kötött nitrogén és így a növények számára már nem hozzáférhető, továbbá a talajvíz nitrát-tartalma kedvezőtlen mértékben fokozódik, a nitrifikálódás gátlásának különös jelentősége van. Általános felfogás szerint a gátlás megvalósítható az említett baktériumtörzsek fejlődésének szelektív gátlásával.

Ismeretes, hogy N-szubsztituált pirazolokat nitrifikálódás gátlására alkalmaznak.

A 3.494.757. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás nitrifikációt gátló olyan, adott esetben alkilcsoporttal vagy halogénatommal szubsztituált pirazolokat ismertet, amelyek az 1-N-atomon -COOR, -CONR₂, -COSR vagy -CSNR₂ csoportot tartalmaznak. A 3.653.690. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás 1-N-alkil-, 1-N-alkenil-, 1-N-alkinil- és 1-N-nitro-pirazolok nitrifikációt gátló szerként való alkalmazására vonatkozik. A 2.745.833. számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali irat, valamint az 1.592.516. számú nagy-britannia szabadalmi leírás 1-N-acil-, illetve 1-N-tioacil-pirazolokat tartalmazó, nitrifikálódást gátló szereket ismertet.

A nitrifikálódás gátlására javasolták továbbá a 2-klór-6-triklór-metil-piridint (Nitrapirin) és a 3,5-dimetil-tetrahidro-1,3,5-tiadiazin-2-tiont (Dazomet).

Az ismert hatóanyagok azonban nem elégítik ki a hatékonysággal, hatástartammal, gazdaságossággal, ártalmatlansággal, alkalmazástechnikai tulajdonságokkal, így vízzoldhatósággal, diszpergálhatósággal, gőznyomással stb. kapcsolatos követelmé-

nyeket. Egyes anyagok, így a Dazomet hatása nem specifikus és olyan talajbaktériumokat is megtámadnak, amelyek jelenléte kívánatos.

Megállapítottuk, hogy az ismert anyagok hátrányos tulajdonságaival kevésbé vagy kis mértékben rendelkeznek az (I) általános képletű 1-hidroxi-pirazol-származékok. A képletben

A karbonil-, karbonil-oxi-, karbamoil-, szulfamoil- vagy szulfonilcsoportot jelent,

R¹, R² és R³ egymástól függetlenül hidrogén-, klór-, bróm- vagy jódatom,

R⁴ hidrogénatom vagy 1-16 szénatomos alkil-, 2-12 szénatomos alkenil-, 2-8 szénatomos alkinilcsoport, adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált 3-6 szénatomos cikloalkilcsoport, halogénatommal, karboxicssoporttal, 1-4 szénatomos alkoxicssoporttal, (1-4 szénatomos alkil)-karbonil- vagy (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal, monohalogén-benzoilcsoporttal vagy dihalogén-fenoxicssoporttal szubsztituált 1-6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoporttal monoszubsztituált 2-4 szénatomos alkenilcsoport, 2-4 szénatomos halogén-alkinil-csoport, 1-3 halogénatommal, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, (1-4 szénatomos alkil)-karbonilcsoporttal, trihalogén-metil-csoporttal és/vagy nitrocssoporttal adott esetben szubsztituált fenilcsoport vagy adott esetben halogénatommal szubsztituált benzilcsoport és

n értéke 0 vagy 1.

Azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyek képletében n értéke 0 és R⁴ hidrogénatom, ismertek.

Az (I) általános képletű vegyületek előállíthatók a megfelelő 1-hidroxi-pirazol-származékokból. Utóbbi vegyületek előállíthatók például például a 31.31.385. és 32.05.456. számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali iratokban, illetve a 0,087,615. számú nyilvánossághozott európai szabadalmi bejelentésben ismertett eljárások szerint. A közleményekben például a következő 1-hidroxi-pirazol-származékokat írják le/(I) általános képletű, n=0, R⁴ hidrogénatom/, amelyeknek gyógyászati hatást tulajdonítanak, nitrifikálódást gátló hatásukra viszont nincs utalás.

Példa száma	R ¹	R ²	R ³	Előállítás
162.	H	H	H	(1) 1. példa
163.	Cl	H	H	(2) táblázat
164.	Br	H	H	(2) 1. példa
165.	I	H	H	(2) 3. példa
166.	Br	Br	H	(2) táblázat
167.	Br	Br	Br	(2) táblázat
168.	Cl	Cl	Cl	(2) táblázat
169.	I	I	I	(2) 2. példa
170.	Cl	Br	Br	(2) 4. példa

(1) 30.31.385. számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali irat

(2) 32.05.456. számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali irat

1-Hidroxi-pirazol-származékoknak alifás vagy aromás halogénvegyületekkel való reagáltatásával szokásos módon hidrogén-halogenid lehasadásával alifás és aromás 1-pirazol-származékok állíthatók elő. A reagenseket előnyösen oldószerben és bázis, például tercier amin, alkálifém-karbonát vagy nátrium-metilát, illetve -hidrid jelenlétében melegítjük. Esetenként a reakció már szobahőmérsékleten lejártszódik, néha azonban a reakcióhoz 180 °C-ig terjedő hőmérséklet szükséges. Az (I) általános képletű vegyületekből származó 1-pirazolil-karbonsav-, -szénsav- és -szulfonsav-észterek előállítását általában szokásos módszerekkel 1-hidroxi-pirazol-származéknak karbonsav-halogeniddel, szulfonsav-halogeniddel vagy klórszénsav-észterrel való reagáltatásával valósítható meg. Bázis jelenlétében a reakció már -30 °C és 80 °C között lejártszódik.

Az (I) általános képletű 1-pirazolil-karbamid-sav-észtereket általánosan ismert módszerekkel 1-hidroxi-pirazolnak alifás vagy aromás izocianáttal való egyszerű összekeverésével, rendszerint 0 °C fölött oldószerben állítjuk elő.

Az 1-hidroxi-pirazolok jódd-propargil-étereit például az 1-hidroxi-pirazolok megfelelő propargil-étereinek jóddal hidrogén-jodid lehasadása közben 20–80 °C-on való reagáltatásával állíthatjuk elő. Előnyös bázis jelenléte.

Az 1-pirazolil-oxi-karbonsavak 1-pirazolil-oxi-karbonsav-alkil-észtereknek (vegyes pirazolil-alkil-szénsav-észterek) szokásos módszerekkel való elszappanosításával állíthatók elő. Vizes nátrium-hidroxiddal végzett lúgos hidrolízisnél az átalakulás rendszerint 80 °C alatt végbemegy és csak az alkil-csoport elszappanosítása játszódik le.

A következő táblázatokban megadott vegyületeket mindenkor a táblázatot megelőző részletes példában megadott módon állítjuk elő és szerkezetüket szokásos módszerekkel igazoltuk, amennyiben

legalább egy fizikai állandót megadtunk. A fizikai adat nélküli vegyületek a megadott módon, megfelelő kiindulási vegyületekből könnyen előállíthatók.

1. példa

Pirazol-1-il-propargil-éter

A reakciót az [A] reakcióvázlat mutatja be.

15 g 1-hidroxi-pirazolhoz és 15 g nátrium-karbonáthoz 200 g acetonitrilben keverés közben 25 °C-on 21,3 g propargil-bromidot adunk. Az elegyet 12 óra hosszat keverjük, majd leszívjuk, a maradékot 100 g acetonitrillel mossuk és az egyesített folyadékokat rotációs bepárlóban 40 °C-on és 20 mbar nyomáson bepároljuk. A kapott maradékot 200 g diklór-metánban feloldjuk és 3 izben összesen 200 g telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal extraháljuk, magnézium-szulfáton szárítjuk és bepároljuk. 15 g (70%) cím szerinti vegyületet kapunk olaj alakjában.

¹H-NMR spektruma (δ ppm-ben): 2,6 t, 1H; 4,9 d, 2H; 6,2 m, 1H; 7,4 m, 2H.

2. példa

1-(2-Nitro-4-trifluor-metil-fenoxi)-4-klór-pirazol

A reakciót a [B] reakcióvázlat mutatja be.

20 g 4-klór-1-hidroxi-pirazolt, 6 g nátrium-hidridet és 30 g 1-klór-2-nitro-4-(trifluor-metil)-benzolt 25 óra hosszat 80 °C-on keverünk. Ezután az elegyet 25 °C-ra lehűtjük, az oldatlan anyagot kiszűrjük, a maradékot 100 g acetonitrillel mossuk és az oldatot rotációs bepárlóban 40 °C-on és 25 mbar nyomáson bepároljuk. A maradékot 250 g diklór-metánban oldjuk, 3 izben összesen 200 g 1%-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal, majd 3 izben összesen 200 g vízzel mossuk és magnézium-szulfáton való szárítás után a szerves fázist bepároljuk. 25 g (60%) cím szerinti vegyületet kapunk olaj alakjában.

¹H-NMR spektruma (δ ppm-ben): 6,8 d, 1H; 7,3 s, 1H; 7,6 s, 1H; 7,7 d, 1H; 8,2 bs, 1H.

A következő táblázatban megadott forráspont index nélkül légköri nyomásra vonatkozik; az index mbar nyomást jelent.

I. táblázat
(I) általános képletű vegyületek, n értéke 0.

Példa száma	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	op. vagy fp. (°C)
3.	H	H	H	metil	fp. 132
4.	Cl	H	H	metil	olaj
5.	H	H	H	ciklopropil	fp. 20 ⁸⁶
6.	H	H	H	izopropil	fp. 18 ⁷⁵
7.	H	H	H	terc-butil	fp. 20 ⁹⁰
8.	H	H	H	allil	fp. 168
9.	H	H	H	2,3,3-triklór-2-propenil	
10.	Cl	H	H	ciano-metil	olaj
11.	I	H	H	2-propinil	olaj
12.	Br	H	H	2-propinil	olaj
13.	Br	Br	H	2-propinil	67
14.	Cl	H	H	2-propinil	olaj
15.	Cl	Br	Br	2-propinil	olaj
16.	Br	Br	Br	2-propinil	olaj
17.	Cl	Cl	Cl	2-propinil	olaj
18.	H	H	H	2-hexenil	olaj
19.	H	H	H	2-pentinil	olaj
20.	H	H	H	2-hexinil	olaj
21.	H	H	H	dodecil	olaj
22.	Cl	H	H	dodecil	olaj
23.	H	H	H	ciklohexil	
24.	H	H	H	metoxi-karbonil-metil	olaj
25.	Cl	H	H	metoxi-karbonil-metil	olaj
26.	Br	H	H	metoxi-karbonil-metil	olaj
27.	Vr	Br	H	metoxi-karbonil-metil	10 ₁
28.	Br	Br	Br	metoxi-karbonil-metil	72
29.	H	H	H	metoxi-karbonil-etil	olaj
30.	H	H	H	metoxi-karbonil-propil	olaj
31.	Cl	H	H	metoxi-karbonil-propil	olaj
32.	H	H	H	metoxi-karbonil-butil	olaj
33.	H	H	H	1-(metoxikarbonil)-etil	olaj
34.	H	H	H	3-jód-propil	olaj
35.	H	H	H	benzil	fp. 65 ¹⁴⁶
36.	H	H	H	4-klór-benzil	44
37.	H	H	H	(terc-butil-karbonil)-metil	33
38.	Cl	H	H	(terc-butil-karbonil)-metil	68
39.	H	H	H	4-klór-benzoil-metil	124
40.	H	H	H	2-klór-4-nitro-fenil	69
41.	Cl	H	H	2-klór-4-nitro-fenil	olaj
42.	Cl	Br	Br	2-klór-4-nitro-fenil	olaj
43.	H	H	H	2,4-dinitro-fenil	116
44.	Cl	H	H	2,4-dinitro-fenil	olaj
45.	Br	H	H	2,4-dinitro-fenil	olaj
46.	H	H	H	2-nitro-4-(trifluor-metil)-fenil	66
47.	I	H	H	2-nitro-4-(trifluor-metil)-fenil	63
48.	Br	H	H	2-nitro-4-(trifluor-metil)-fenil	olaj
49.	Cl	H	H	2-nitro-4-(trifluor-metil)-fenil	olaj
50.	Cl	Br	Br	2-nitro-4-(trifluor-metil)-fenil	olaj
51.	H	H	H	4-(metil-karbonil)-2-nitro-fenil	olaj

52. példa

4-Klór-1-pirazolil-(3,3-dimetil-akrilát) ([C] reakcióvázat

20 g 4-klór-1-hidroxi-pirazolhoz, 20 g nátrium-karbonáthoz és 150 g acetonitrilhez 25 °C-on keverés közben 20 g dimetil-akrilsav-kloridnak 100 g acetonitrillel készült oldatát adjuk. Az elegyet 12 óra hosszat 25 °C-on keverjük, majd a szilárd terméket

kiszűrjük és 100 g acetonitrillel mossuk. Az oldatot 40 °C-on és 20 mbar nyomáson bepároljuk, a maradékot 200 g diklór-metánban felvesszük és 3 izben 200 g telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk. A szerves fázist magnéziumsulfáton szárítjuk, bepároljuk és a maradékot 300 g petroléterrel eldörzsöljük. 30,5 g (90%) cím szerinti vegyületet kapunk, amely 71 °C-on olvad.

II. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, n értéke 1.

Példa száma	R ¹	R ²	R ³	A	R ⁴ (°C)	op. vagy fp.
53.	H	H	H	-CO-	metil	fp. ²⁰ 95
54.	H	H	H	-SO ₂ -	metil	34
55.	Cl	H	H	-CO ₂	metil	olaj
56.	Br	H	H	-CO-	metil	olaj
57.	Br	Br	H	-CO ₂ -	metil	olaj
58.	Br	Br	Br	-CO ₂ -	metil	65
59.	Cl	Br	Br	-CO-	metil	87
60.	Cl	Br	Br	-CO-	etil	83
61.	Cl	Br	Br	-CO-	propil	41
62.	H	H	H	-SO ₂ -	izopropil	olaj
63.	H	H	H	-SO ₂ NH-	izopropil	79
64.	Cl	H	H	-SO ₂ NH-	izopropil	104
65.	Br	Br	H	-SO ₂ NH-	izopropil	olaj
66.	H	H	H	-CO ₂ -	izopropil	olaj
67.	Cl	H	H	-CO ₂ -	izopropil	olaj
68.	Br	H	H	-CO ₂ -	izopropil	olaj
69.	Br	Br	H	-CO ₂ -	izopropil	olaj
70.	Br	Br	Br	-CO ₂ -	izopropil	olaj
71.	H	H	H	-CO-	ciklopropil	35
72.	H	H	H	-CO-	ciklobutil	olaj
73.	H	H	H	-CO-	ciklopentil	olaj
74.	H	H	H	-CO-	ciklohexil	olaj
75.	H	H	H	-CO ₂ -	ciklohexil	olaj
76.	H	H	H	-CO-	terc-butil	olaj
77.	Cl	H	H	-CO-	terc-butil	olaj
78.	H	H	H	-CO-	izobutil	olaj
79.	Cl	H	H	-CO-	izobutil	olaj
80.	H	H	H	-CO-	neopentil	olaj
81.	Cl	H	H	-CO-	neopentil	olaj
82.	H	H	H	-CO-	izopropenil	olaj
83.	Cl	H	H	-CO-	izopropenil	olaj
84.	H	H	H	-CO-	1-metil-1-propenil	olaj
85.	Cl	H	H	-CO-	1-metil-1-propenil	olaj
86.	H	H	H	-CO-	2-propinil	fp. ¹ 50
87.	H	H	H	-CO-	oktil	30
88.	H	H	H	-CO-	1-propenil	58
89.	Cl	H	H	-CO-	1-propenil	34
90.	Br	H	H	-CO-	1-propenil	60
91.	Br	Br	H	-CO-	1-propenil	86
92.	Br	H	H	-CO-	1-izobutenil	69
93.	H	H	H	-CO-	1-izobutenil	44
94.	Br	Br	H	-CO-	1-izobutenil	57
95.	Br	Br	Br	-CO-	1-izobutenil	61
96.	Br	Br	Br	-CO-	1-propenil	94
97.	Cl	Br	Br	-CO-	oktil	olaj
98.	Cl	Br	Br	-CO-	heptadecil	94
99.	Cl	Br	Br	-CO-	8-heptadecenil	olaj

Példa száma	R ¹	R ²	R ³	A	R ⁴ (°C)	op. vagy fp.
100.	Cl	H	H	-CO-	9-decenil	olaj
101.	H	H	H	-CO-	9-decenil	olaj
102.	H	H	H	-SO ₂ -	fenil-etenil	olaj
103.	H	H	H	-CO-	fenil-etenil	86
104.	Cl	H	H	-SO ₂ -	fenil-etenil	olaj
105.	Cl	H	H	-CO-	fenil-etenil	80
106.	H	H	H	-CO ₂ -	4-(terc-butil)-ciklohexil	55
107.	H	H	H	-CO-	α-klór-benzil	39
108.	H	H	H	-CO-	2,4-diklór-fenoxi-metil	85
109.	H	H	H	-CO ₂ -	2-klór-etil	olaj
110.	H	H	H	-CO ₂ -	2-metoxi-etil	olaj
111.	H	H	H	-CO-	1-klór-etil	olaj
112.	H	H	H	-CO-	2-klór-etil	olaj
113.	H	H	H	-CO-	1-bróm-etil	64
114.	H	H	H	-CO ₂ -	3-klór-propil	olaj
115.	Cl	H	H	-SO ₂ -	fenil	olaj
116.	Br	H	H	-SO ₂ -	fenil	50
117.	H	H	H	-SO ₂ -	4-klór-fenil	73
118.	Cl	H	H	-SO ₂ -	4-klór-fenil	olaj
119.	H	H	H	-CO-	4-klór-fenil	75
120.	H	H	H	-CO ₂	fenil	65
121.	Cl	Br	Br	-CO-	fenil	86
122.	Br	H	H	-SO ₂ -	4-klór-fenil	92
123.	Cl	Br	Br	-CO-	4-klór-fenil	105
124.	H	H	H	-SO ₂ -	2,4,5-triklór-fenil	85
125.	Cl	H	H	-SO ₂ -	2,4,5-triklór-fenil	92
126.	Br	H	H	-SO ₂ -	2,4,5-triklór-fenil	103
127.	Br	Br	H	-SO ₂ -	2,4,5-triklór-fenil	106
128.	Br	Br	H	-SO ₂ -	4-klór-fenil	olaj
129.	I	H	H	-SO ₂ -	fenil	62
130.	I	H	H	-SO ₂	4-klór-fenil	100
131.	Br	Br	Br	-SO ₂ -	4-klór-fenil	142
132.	H	H	H	-SO ₂ -	p-tolil	45
133.	H	H	H	-SO ₂	3-(triklór-metil)-4-nitro-fenil	148
134.	Cl	H	H	-SO ₂ -	3-(triklór-metil)-4-nitro-fenil	87

135. példa

4-Klór-pirazol-1-il-N-metil-karbamát ([D] reakcióvázat)

15 g 4-klór-1-hidroxi-pirazolhoz és 150 g acetónitrilhez 25 °C-on keverés közben 8 g metil-izocia-

45

nátnak 50 g acetónitrilrel készült oldatát adjuk. Az elegyet 12 óra hosszat keverjük, majd bepároljuk és a maradékot összesen 150 g petroléterrel háromszor eldörzsöljük. 17,8 g (80%) cím szerinti vegyületet kapunk, amely 125 °C-on olvad.

III. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, A karbamoilcsoport, n értéke 1.

Példa száma	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Op. (°C)
136.	H	H	H	metil	96
137.	I	H	H	metil	158
138.	Br	Br	H	metil	148
139.	Br	Br	Br	metil	156
140.	H	H	H	butil	59
141.	H	H	H	ciklohexil	117
142.	H	H	H	3,4-diklór-fenil	178
143.	Br	H	H	3,4-diklór-fenil	225
144.	Br	Br	Br	3,4-diklór-fenil	174

145. példa

1-Pirazolil-(jód-propargil)-éter ([E] reakcióvázlat)

20 g 1-pirazolil-propargil-éterhez, 20 g nátrium-karbonáthoz 400 g acetonitrilben keverés közben 40 °C-on részletekben 41,6 g jódot adunk. Az elegyet 8 óra hosszat 40 °C-on keverjük, az oldatlan anyagot kiszűrjük és a szüredéket rotációs bepárló-

ban 30 °C-on és 20 mbar nyomáson bepároljuk. A maradékot 200 g diklór-metánban oldjuk és 200 g 10%-os vizes nátrium-tioszulfát-oldattal kétszer extraháljuk. A szerves fázist magnézium-szulfáton szárítjuk és bepároljuk. 40 g (99%) cím szerinti vegyületet kapunk olaj alakjában.

^1H -NMR spektruma (δ ppm-ben): 5,1, s, 2H; 6,2, m, 1H; 7,4, m, 2H.

IV. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, R^4 jód-propargil-csoport, $n = 0$.

Példa száma	R^1	R^2	R^3	R^4 Op. (°C)
146.	Cl	H	H	olaj
147.	Br	H	H	olaj
148.	Br	Br	H	olaj
149.	Br	Br	Br	olaj
150.	Cl	Br	Br	olaj
151.	I	H	H	olaj
152.	Cl	Cl	Cl	olaj

153. példa

1-Pirazolil-oxi-ecetsav ([F] reakcióvázlat)

15,6 g 1-pirazolil-oxi-ecetsav-metil-észtert és 8 g 50%-os vizes nátrium-hidroxid-oldatot 3 óra hosszat 50 °C-on keverünk. Az elegyet 10%-os só-

savval 2 pH-értékre savanyítjuk és 2 ízben 200 g diklór-metánnal extraháljuk. A szerves fázist magnézium-szulfáton szárítjuk és bepároljuk. 10,5 g (75%) cím szerinti vegyületet kapunk, amely 99 °C-on olvad.

V. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, n értéke 0.

Példa száma	R^1	R^2	R^3	R^4	Op. (°C)
154.	Cl	H	H	karboxi-metil	104
155.	Br	H	H	karboxi-metil	66
156.	Br	Br	Br	karboxi-metil	84
157.	H	H	H	karboxi-etil	51
158.	H	H	H	karboxi-propil	48
159.	Cl	H	H	karboxi-propil	73
160.	H	H	H	karboxi-butil	32
161.	H	H	H	1-karboxi-etil	124

A következő táblázatban az előző példákban, illetve táblázatokban felsorolt (I) általános képletű

vegyületek H^1 -NMR spektrum adatait ismertetjük.

VI. táblázat

Példa száma	δ (ppm)
11.	2,65, t, 1H; 4,9, d, 2H; 7,3, s, 1H; 7,7, s, 1H
12.	2,7, t, 1H; 4,9, d, 2H; 7,3, s, 1H; 7,5, s, 1H
14.	2,65, t, 1H; 4,9, d, 2H; 7,25, s, 1H; 7,5, s, 1H
15.	3,7, t, 1H; 4,9, d, 2H
16.	2,65, t, 1H; 4,9, d, 2H
17.	2,65, t, 1H; 4,9, d, 2H
18.	0,7–2,2, m, 7H; 4,7, m, 2H; 5,7, m, 2H; 6,1, m, 1H; 7,3, d, 2H
19.	1,1, t, 3H; 2,2, m, 2H; 4,9, m, 2H; 6,2, m, 1H; 7,4, m, 2H
20.	0,9, t, 3H; 1,4, m, 2H; 2,2, m, 2H; 4,9, s, 2H; 6,2, m, 1H; 7,4, m, 2H
21.	0,9, m, 3H; 1,3, m, 20H; 4,3, m, 2H; 6,2, t, 1H; 7,3, m, 2H
22.	0,9, m, 3H; 1,3, m, 20H; 4,3, m, 2H; 7,2, s, 1H; 7,5, s, 1H
24.	3,8, s, 3H; 4,9, s, 2H; 6,2, t, 1H; 7,2, m, 1H; 7,5, m, 1H
25.	3,8, s, 3H; 4,9, s, 2H; 7,25, s, 1H; 7,5, s, 1H
26.	3,7, s, 3H; 4,8, s, 2H; 7,2, s, 1H; 7,6, s, 1H
29.	1,2, t, 3H; 2,7, t, 2H; 4,3, m, 4H; 6,2, m, 1H; 7,3, m, 2H
30.	2,4, m, 4H; 3,7, s, 3H; 4,3, m, 2H; 6,1, t, 1H; 7,3, m, 2H
31.	2,4, m, 4H; 3,7, s, 3H; 4,3, m, 2H; 7,2, s, 1H; 7,5, s, 1H
32.	2,0, m, 4H; 2,5, m, 2H; 3,7, s, 3H; 4,3, m, 2H; 6,2, m, 1H; 7,3, m, 2H
33.	1,5, d, 3H; 3,6, s, 3H; 5,0, mm, 1H; 6,0, t, 1H; 7,25, m, 2H
34.	2,1, m, 2H; 3,3, t, 2H; 4,4, t, 2H; 6,1, t, 1H; 7,2, m, 2H
41.	6,6, d, 1H; 7,5, d, 2H; 8,1, m, 1H; 8,4, d, 1H
42.	6,6, d, 1H; 8,1, m, 1H; 8,4, d, 1H
44.	6,9, d, 1H; 7,6, d, 2H; 8,4, m, 1H; 8,9, d, 1H
45.	6,8, d, 1H; 7,5, d, 2H; 8,3, m, 1H; 8,8, d, 1H
48.	6,8, d, 1H; 7,35, s, 1H; 7,6–8,3, m, 3H
50.	6,6, d, 1H; 7,6, m, 1H; 8,1, d, 1H
51.	2,6, s, 3H; 6,4, m, 2H; 7,4, d, 1H; 7,6, d, 1H; 8,0, m, 1H; 8,5, d, 1H
55.	4,1, s, 3H; 7,4, d, 2H
56.	4,0, s, 3H; 7,35, d, 2H
57.	4,0, s, 3H; 7,4, s, 1H
62.	2,6, d, 6H; 3,9, m, 1H; 6,3, t, 1H; 7,4, m, 2H
66.	1,4, d, 6H; 5,05, m, 1H; 6,3, t, 1H; 7,4, m, 2H
67.	1,4, d, 6H; 5,1, m, 1H; 7,4, m, 2H
68.	1,4, d, 6H; 5,0, m, 1H; 7,4, d, 2H
69.	1,4, d, 6H; 5,05, m, 1H; 7,4, s, 1H
70.	7,4, d, 6H; 5,1, m, 1H
72.	2,2, m, 6H; 3,3, m, 1H; 6,3, t, 1H; 7,3, m, 2H
73.	1,3–2,3, m, 8H; 2,0, m, 1H; 6,3, m, 1H; 7,3, m, 2H
74.	1,2–3,0, m, 11H; 6,4, t, 1H; 7,4, m, 2H
75.	1,5, m, 10H; 4,7, m, 1H; 6,2, m, 1H; 7,3, m, 2H
76.	1,4, s, 9H; 6,35, t, 1H; 7,4, m, 2H
77.	1,4, s, 9H; 7,4, m, 2H
78.	1,0, d, 6H; 2,3, m, 3H; 6,3, t, 1H; 7,4, m, 2H
79.	1,1, d, 6H; 2,4, m, 3H; 7,4, d, 2H
80.	1,2, s, 9H; 2,5, s, 2H; 6,4, t, 1H; 7,4, m, 2H
81.	1,2, s, 9H; 2,5, s, 2H; 7,3, m, 2H
82.	2,1, d, 3H; 5,9, bs, 1H; 6,4, m, 2H; 7,4, d, 2H
83.	2,1, d, 3H; 5,9, bs, 1H; 6,5, bs, 1H
84.	1,9, d, 6H; 6,4, t, 1H; 7,3, m, 3H
85.	1,9, d, 6H; 7,4, m, 3H
97.	0,7–1,9, m, 15H; 2,5, m, 2H
99.	0,7–2,7, m, 31H; 5,3, m, 2H
100.	1,1–2,8, m, 16H; 4,8–5,3, m, 2H; 5,5–6,2, m, 1H; 7,4, m, 2H
101.	1,1–2,8, m, 16H; 4,8–5,3, m, 2H; 5,5–6,4, m, 2H; 7,4, m, 2H
102.	6,3, m, 1H; 6,65–7,7, m, 9H
104.	6,7–7,7, m, 9H

109.	3,7, t, 2H; 4,5, t, 2H; 6,2, t, 1H; 7,4, m, 2H
110.	3,4, s, 3H; 3,6, m, 2H; 4,5, m, 2H; 6,3, t, 1H; 7,4, m, 2H
111.	1,7, t, 1H; 4,5, m, 1H; 6,15, m, 1H; 7,3, m, 2H
112.	3,0, t, 2H; 3,8, t, 2H; 6,3, t, 1H; 7,3, d, 2H
114.	2,25, m, 2H; 2,8, t, 2H; 3,60, t, 2H; 6,3, t, 1H; 7,3, d, 2H
115.	7,2, s, 1H; 7,4-8,1, m, 6H
118.	7,1, s, 1H; 7,3-8,1, m, 5H
128.	7,5-8,0, m, 5H
146.	5,2, s, 2H; 7,4, m, 2H
147.	5,1, s, 2H; 7,35, m, 2H
148.	5,2, s, 2H; 7,3, m, 2H
149.	5,2, s, 2H
150.	5,15, s, 2H
151.	5,2, s, 2H
152.	5,2, s, 2H; 7,25, s, 1H; 7,6, s, 1H

Alkalmazási példa

Szabadföldről származó, nem sterilizált 200 g agyagos homoktalajhoz — amelyet maximális vízkapacitásának 50 t%-os nedvességtartalmára állítottunk be — 220 mg ammónium-szulfátot adtunk és a talajjal alaposan összekevertük. Ezután 0,2 ml acetonnal oldva a nedves talajra vonatkoztatva 1 ppm mennyiségben hozzáadtuk a vizsgálandó hatóanyagot. Alapos keverés után az acetont elpárologtattuk és a talajpróbákat a vízvesztés elkerülésére alumíniumfóliával lefedett 1 literes üvegekben hatóanyag nélküli kontrollokkal együtt 28 napig 21 °C-on tartottuk. Normális talajösszetételű talajminta ennyi idő után általában nem tartalmaz kimutatható mennyiségű ammóniát.

Ezután 2,5-2,5 g talajmintát 100 ml-es Erlenmeyer-lombikokba töltöttük és hozzáadtunk 22,5 ml 0,1 n kálium-szulfát-oldatot. 30 percig ráztuk, majd szűrtük és 2,5-2,5 ml talajkivonatot összekevertünk 1625-1625 ml desztillált vízzel. Ezután a talajkivonatban még jelenlévő ammóniumionok kimutatására hozzáadtuk 1,25 ml Nessler reagenst és alaposan összekevertük. A színváltozást fotometriчески 420 mm hullámhossznál mértük. Ismert ammónium-szulfát-tartalmú oldatok alapján meghatározott standard görbék alapján határoztuk meg a talajmintákban lévő ammónium-szulfát mennyiségét. A kezelt talajmintákban a nitrifikálódás százalékos gátlását kezeletlen talajmintákkal (csak ammónium-szulfát hozzáadása) összehasonlítva a következő képlet alapján számítottuk ki:

$$\text{nitrifikálódás gátlása, \%} = a - b/a \times 100$$

a = az ammónium-szulfát nitrifikálódásának mértéke (100%-nak, illetve 1,0-nak véve), (kezeletlen talajminta)

b = az ammónium-szulfátot és nitrifikálódást gátlót tartalmazó talajminta nitrifikálódásának mértéke.

A nitrifikálódás gátlása 1 ppm hatóanyagnak a talajhoz való hozzáadása után 4 hét elteltével a következő táblázatban ismertetjük. A hatóanyagokat a megfelelő példa sorszámaival jelöljük.

VII. táblázat

Hatóanyag száma	Nitrifikálódás gátlása, %
1.	100
2.	87
14.	100
25.	92
38.	100
47.	83
48.	84
52.	90
55.	88
56.	93
64.	100
65.	94
67.	88
68.	89
69.	73
89.	85
90.	95
91.	92
94.	86
100.	90
105.	95
115.	100
116.	86
118.	100
122.	79
124.	88
125.	86
126.	86
134.	96
135.	100
137.	73
138.	88
145.	100
146.	100
154.	100
163.	100
3-metil-1-(fenoxi-karbonil)-pirazol (ismert)	69

65 Az ismert 3-metil-1-(fenoxi-karbonil)-pirazolt a 27-45.833. számú német szövetségi köztársasági

nyilvánossághozatali irat 95. példája ismerteti.

Az (I) általános képletű hatóanyagokat közvetlenül juttathatjuk ki a talaj felületére vagy kijuttatás előtt műtrágyákkal keverhetjük össze.

Ha a hatóanyagokat önmagukban alkalmazzuk, a kijuttatandó hatóanyag mennyisége 0,01–20 kg/ha, előnyösen 0,1–10 kg/ha és célszerűen 1–5 kg/ha. Ha a hatóanyagokat műtrágyákkal együtt juttatjuk ki, akkor mennyiségüket a műtrágya hektáronként szükséges nitrogéntartalma alapján határozzuk meg. Általában a hektáronkénti nitrogéntartalomra vonatkoztatva 0,01–10 tömeg%, előnyösen 0,1–5 tömeg% és célszerűen 1–3 tömeg% (I) általános képletű hatóanyag alkalmazható.

A tiszta hatóanyag kijuttatására alkalmas eljárás, valamint a műtrágyákkal való keverés mellett nincs szükség speciális készítmények alkalmazására.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás a talaj nitrifikálódásának gátlására, *azzal jellemezve*, hogy a talajra 0,01–20 kg/ha vagy a kijuttatott műtrágya nitrogéntartalmára vonatkoztatva 0,01–10 tömeg% (I) általános képletű 1-hidroxipirazol-származékot juttatunk ki — a képletben

A karbonil-, karbonil-oxi-, karbamoil-, szulfamoil- vagy szulfonilcsoportot jelent,

R^1 , R^2 és R^3 egymástól függetlenül hidrogén-, klór-, bróm- vagy jódatom,

R^4 hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsoport, 2–12 szénatomos alkenilcsoport, fenilcsoporttal monoszubsztituált 2–4 szénatomos alkenilcsoport, adott esetben halogénatommal monoszubsztituált 2–4 szénatomos alkinilcsoport, az alkilrészekben 1–4 szénatomos alkoxi-karbonil-alkil-, alkil-karbonil-alkil- vagy karboxi-alkilcsoport, legfeljebb három halogénatommal vagy trihalogén-metil- és nitro-csoporttal szubsztituált fenilcsoport, és

n értéke 0 vagy 1.

2. Eljárás az (I) általános képletű 1-hidroxipirazol-származékok — a képletben

A karbonil-, karbonil-oxi-, karbamoil-, szulfamoil- vagy szulfonilcsoportot jelent,

5 R^1 , R^2 és R^3 egymástól függetlenül hidrogén-, klór-, bróm- vagy jódatom,

10 R^4 hidrogénatom vagy 1–16 szénatomos alkil-, 2–12 szénatomos alkenil-, 2–8 szénatomos alkinilcsoport, adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált 3–6 szénatomos cikloalkilcsoport, halogénatommal, karboxicsoporthal, 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal, (1–4 szénatomos alkil)-karbonil- vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal, monohalogén-benzoilcsoporttal vagy dihalogén-fenoxicsoporthal szubsztituált 1–6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoporttal monoszubsztituált 2–4 szénatomos alkenilcsoport, 2–4 szénatomos halogén-alkinil-csoport, 1–3 halogénatommal, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, (1–4 szénatomos alkil)-karbonilcsoporttal, trihalogén-metil-csoporttal és/vagy nitrocsoporttal adott esetben szubsztituált fenilcsoport vagy adott esetben halogénatommal szubsztituált benzilcsoport és

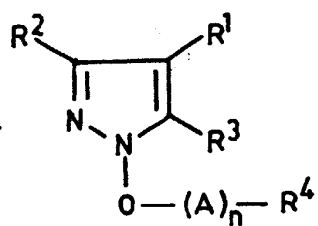
n értéke 0 vagy 1,

25 *azzal jellemezve*, hogy egy R^1 , R^2 , R^3 -szubsztituált 1-hidroxipirazolt — R^1 , R^2 és R^3 a fenti — egy $X-(A)_n-R^4$ általános képletű vegyülettel — a képletben A, R^4 és n a fenti, X lehasadó csoport, előnyösen halogénatom — reagáltatunk,

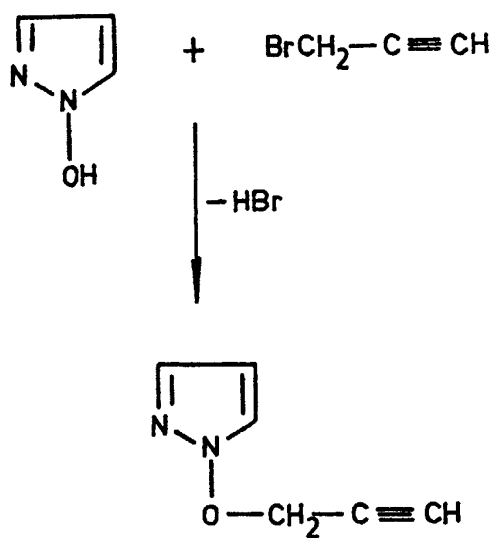
30 majd kívánt esetben olyan (I) általános képletű vegyület előállítására, amelynek képletében R^4 2–4 szénatomos halogén-alkinilcsoport, olyan (I) általános képletű vegyületet, amelynek képletében R^4 2–4 szénatomos alkinilcsoport, halogénezünk, vagy

35 kívánt esetben olyan (I) általános képletű vegyület előállítására, amelynek képletében R^4 karboxicsoporthal szubsztituált 1–6 szénatomos alkilcsoport, olyan (I) általános képletű vegyületet, amelynek képletében R^4 (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonilcsoporttal szubsztituált 1–6 szénatomos alkilcsoport, elszappanosítjuk.

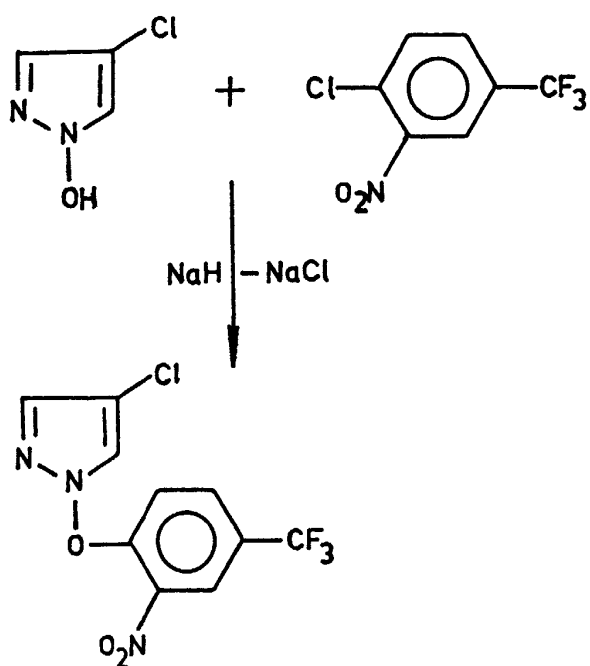
40



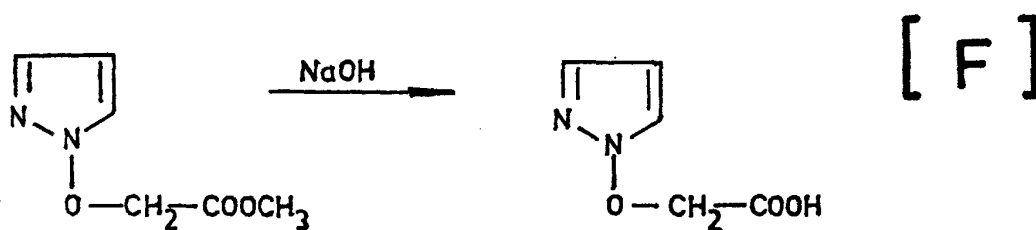
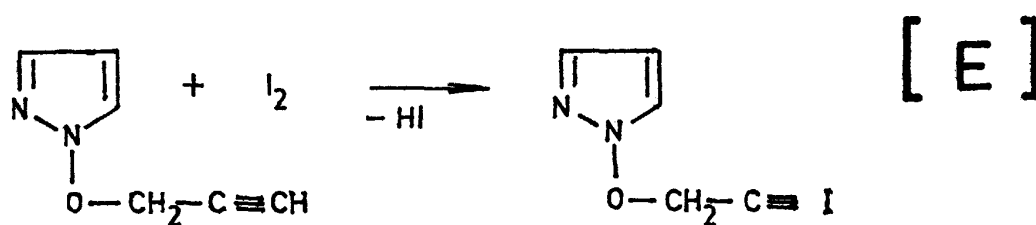
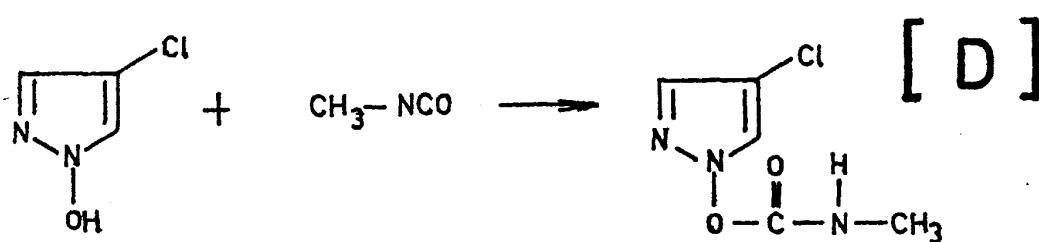
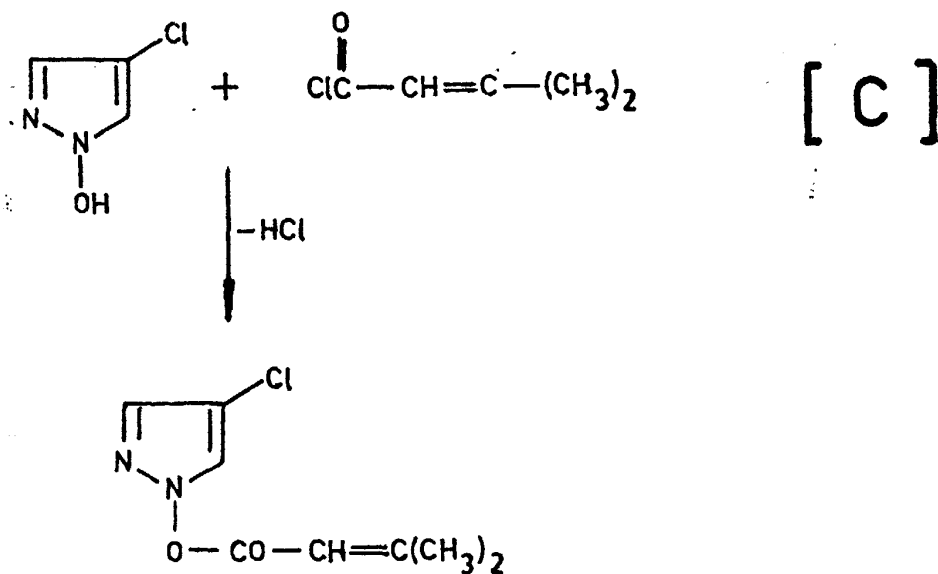
(I)



[A]



[B]



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

UNITAS-KÓDEX