



H U 0 0 0 2 1 5 4 6 1 B

(19) Országkód

HU

MAGYAR
KÖZTÁRSASÁGMAGYAR
SZABADALMI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

215 461 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 97 00384
(22) A bejelentés napja: 1995. 07. 27.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 44 27 995.7 1994. 08. 08. DE
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 95/02973
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 96/05182

(51) Int. Cl.⁶

C 07 D 275/00

A 01 N 43/80

(40) A közzététel napja: 1998. 03. 02.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1999. 01. 28.

(72) Feltalálók:

dr. von Deyn, Wolfgang, Neustadt (DE)
dr. Engel, Stefan, Wörrstadt (DE)
dr. Gerber, Matthias, Limburgerhof (DE)
dr. Kardorff, Uwe, Mannheim (DE)
dr. Kast, Jürgen, Böhl-Iggelheim (DE)
dr. König, Hartmann, Heidelberg (DE)
dr. Plath, Peter, Frankenthal (DE)
dr. Rang, Harald, Altrip (DE)
dr. Walter, Helmut, Obrigheim (DE)
dr. Westphalen, Karl-Otto, Speyer (DE)

(73) Szabadalmaz:

BASF AG., Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képviseelő:

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

(54)

Szacharinszármazékok, ezeket tartalmazó gyomirtó szerek
és eljárás a hatóanyag előállítására

KIVONAT

A találmány tárgyát az (I) általános képletű szacharin-
származékok képezik, amely képletben

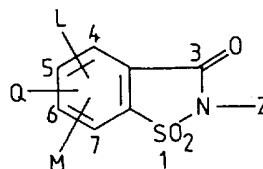
L és M jelentése hidrogénatom vagy alkilcsoport;

Z jelentése hidrogénatom, alkilcsoport vagy fenil-
csoport; és

Q egy $-CO-J$ általános képletű csoport, amelyben J
egy 2-helyzetben kapcsolódó, adott esetben szubsz-
tituált ciklohexán-1,3-dion-gyűrű.

A találmány tárgyát képezik továbbá a fenti vegyü-
leteket tartalmazó gyomirtó szerek.

A találmány továbbá az (I) általános képletű vegyü-
letek előállítására is vonatkozik.



(I)

HU 215 461 B

A találmány tárgyát az I általános képletű szacharinszármazékok képezik, amely képletben a szubsztituensek jelentése a következő:

L és M hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

Z hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkil- vagy fenilcsoport;

Q –CO–J általános képletű csoport, amelyben

J a 2-helyzetben kapcsolódó II általános képletű ciklohexán-1,3-diongyűrű, amelyben R¹, R², R³, R⁴, R⁵ és R⁶ hidrogénatom vagy metilcsoport, valamint az I általános képletű vegyületek mezőgazdaságilag szokásos sói.

A találmány tárgyát képezik továbbá az I általános képletű vegyületeket tartalmazó gyomirtó szerek, valamint az eljárás nemkívánatos növényi növekedés leküzdésére az I általános képletű szacharinszármazékokkal. Ezenkívül a találmány tárgyát képezik a találmány szerinti I általános képletű végtermékek előállítására alkalmas köztermékek, és az I általános képletű termékek előállítására szolgáló eljárások, az új IV és V általános képletű köztermékekből kiindulva, amelyekben L, M és Z a fenti jelentésűek.

Gyomirtó hatású szacharinszármazékok a technika állásából nem ismertek. A szubsztituálatlan szacharin (o-szulfobenzoészavimid, vagyis amikor az I általános képletben L, M, Q és Z hidrogénatomok) viszont régóta mint szintetikus édesítőszer ismeretes. Édesítőszerként ismert továbbá a 4-hidroxi-szacharin (DE–OS 3 607 343). Ismert továbbá szacharinszármazékok felhasználása kártevők irtására, például a 72/00419 és 73/35457 számú japán közzétételi iratokból (fungicidek) és a gyógyszerészet területén, például az EP–A 594 257 számú európai közrebocsátási iratból és az abban említett szakirodalmi utalásokból. Gyomirtó hatású 2-aroil-ciklohexán-dionok képezik a tárgyat egy régebbi, a 44 03 670 számú német közrebocsátási iratnak. Ebben többek között megemlítik szacharin és N-alkil-szacharinok kapcsolását anélkül, hogy ezen vegyületek előállítására eljárást adnának.

Szulfonamid-csoportot tartalmazó gyűrűvel rendelkező heterociklusos vegyületek váltak ismertté mint gyomirtó szerek, ezek tipikus képviselője az A képletű bentazon.

A találmány feladata új gyomirtó szerek előállítása, amelyek erre a célra eddig ismeretlen alapszerkezettel rendelkeznek. Erre a célra megfelelőnek találtuk a bevezetésben definiált I általános képletű vegyületeket, valamint a IV általános képletű és V általános képletű köztermékeket. A IV általános képletű köztermékek és ezek előállítása az egyidejű DE–A 44 27 996 számú német szabadalmi bejelentés tárgyát képezi.

Az I általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy egy II általános képletű vegyületet, illetve a III képletű vegyületet egy V általános képletű savkloriddal acilezzük, és az így kapott vegyületet egy I.1 általános képletű szacharinszármazékká átrendezzük. A reakciókat az A reakcióvázlat szemlélteti.

A fent említett képletben L és M a bevezetésben megadott jelentésűek és Z hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkil- vagy fenilcsoport.

A reakciósorozat első műveletét, az acilezést általánosan ismert módon végezzük, például egy II általános képletű vagy egy III képletű ciklohexán-1,3-dion oldathoz vagy szuszpenziójához segédbázis jelenlétében egy V általános képletű savkloridot adunk. A reagenseket és a segédbázist célszerűen ekvimoláris mennyiségben alkalmazzuk. Előnyös lehet a segédbázis csekély, például 1,2–1,5 mólekvalens feleslege a II, illetve III vegyületre számítva.

Segédbázisként megfelelnek a tercier alkil-aminok, a piridin vagy az alkáli-karbonátok. Oldószerként használható például a metilén-diklorid, dietil-éter, toluol vagy etil-acetát.

A savklorid bevitele közben a reakciókeveréket előnyösen 0–10 °C-ra lehűtjük, majd 20–100 °C, elsősorban 25–50 °C hőmérsékleten keverjük, amíg a reakció befejeződik. A feldolgozást a szokásos módon végezzük, például a reakciókeveréket vízbe öntjük, és a terméket például metilén-dikloriddal extraháljuk. A szerves fázist szárítjuk, és az oldószert eltávolítjuk, az így kapott nyers enol-észter további tisztítás nélkül alávethető az átrendezésnek. A ciklohexán-1,3-dionok benzoil-enol-észterének az előállítására példák találhatók az EP–A 186 118 számú európai közrebocsátási iratban vagy a 4 780 127 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban.

Az enol-észterek átrendezését az I.1 általános képletű vegyületekké célszerűen 20–40 °C hőmérsékleten, oldószerben, egy segédbázis jelenlétében, valamint egy cianvegyület mint katalizátor segítségével végezzük.

Oldószerként használható például acetonnitril, metilén-diklorid, 1,2-diklór-etán, etil-acetát vagy toluol. Előnyös oldószer az acetonnitril. Segédbázisként megfelelnek a tercier alkil-aminok, a piridin vagy az alkáli-karbonátok, amelyeket előnyösen ekvimoláris mennyiségben vagy legfeljebb négyszeres feleslegben alkalmazunk a benzoil-enol-észterre számítva. Előnyös segédbázis a trietil-amin kétszeres mennyiségben.

Katalizátorként megfelel például a kálium-cianid vagy az aceton-cianhidrin, előnyösen 1–50 mol% mennyiségben az enol-észterre számítva. Az aceton-cianhidrint előnyösen például 5–15, elsősorban 10 mol% mennyiségben alkalmazzuk. A ciklohexán-1,3-dionok enol-észterének cianiddal katalizált átrendezésére példák találhatók az EP–A 186 118 számú európai közrebocsátási iratban vagy a 4 780 127 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban.

A feldolgozást önmagában ismert módon végezzük, például a reakciókeveréket hígított ásványi savval, így 5%-os sósavval, vagy kénsavval megsavanyítjuk, és egy szerves oldószerral, így metilén-dikloriddal vagy etil-acetáttal extraháljuk. Tisztítás céljából az extraktumot 5–10%-os hideg alkáli-karbonát-oldattal extraháljuk, ekkor a végtermék a vizes fázisba megy át. A vizes oldatot megsavanyítjuk, ekkor az I általános képletű termék kiválik vagy a vizes oldatot metilén-dikloriddal ismét extraháljuk, az extraktumot szárítjuk, és az oldószert eltávolítjuk.

A kiindulási anyagokként használt II általános képletű és III általános képletű 1,3-diketonok ismertek, és

önmagában ismert módon előállíthatók (EP-A 71 707, EP-A 142 741, EP-A 243 313 számú európai közrebecsítési irat; 4 249 937 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás; és a WO 92/13821 számú nemzetközi közzétételi irat). A ciklohexán-1,3-dion és a dimedon a kereskedelembe kapható vegyületek.

Az V általános képletű kiindulási anyagok önmagában ismert módon, a IV általános képletű szacharin-karbonsav-származékokat szulfinil-kloriddal reagáltatva előállíthatók.

A IV általános képletű szacharin-karbonsavak részben ismertek [4-COOH: Zincke, Liebigs Ann., 427, 231 (1922); 5-COOH: Jacobsen, Chem. Ber., 13, 1554 (1880); 6-COOH: Weber, Chem. Ber., 25, 1740 (1892)]. A DE-OS 36 07 343 számú nyilvánosságra hozott német szabadalmi leírás továbbá ismerteti a 4-klór-szacharin-5-karbonsav előállítását.

A IV általános képletű szacharin-karbonsavakat úgy is előállíthatjuk, hogy egy megfelelő, brómmal vagy jóddal szubsztituált A1 általános képletű szacharinszármazékot – a képletben L, M és Z a fenti jelentésűek – vagy ha $Z \neq H$, akkor egy A2 általános képletű vegyületet palládium, nikkel, kobalt vagy ródiium átmeneti fém katalizátor és egy bázis jelenlétében szén-monoxiddal és vízzel reagáltatunk megnövelt nyomáson.

Ha például L metilcsoport és M és Z hidrogénatom, akkor a reakciót a B reakcióvázlat szemlélteti.

A katalizátorok, a nikkel, kobalt, ródiium és elsősorban a palládium lehetnek fémalakban vagy a szokásos sók, így halogénvegyületek alakjában, például $PdCl_2$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ vagy acetátok, például $Pd(OAc)_2$, továbbá cianidok stb. formájában, az ismert vegyértékű alakokban. Lehetnek továbbá fémkomplexek tercier foszfinokkal, fémalkil-karbonilok, fémkarbonilok, például $CO_2(CO)_8$, $Ni(CO)_4$, fémkarbonil-komplexek tercier foszfinokkal, például $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$ vagy mint tercier foszfinokkal komplexbe vitt átmeneti fémsók. Az utóbbi forma kiváltképpen előnyös palládium mint katalizátor esetében. Ilyenkor a foszfin-ligandumok jellege széles körben variálható, például lehetnek a B vagy C általános képletűek, a képletekben n értéke 1, 2, 3 vagy 4; és az R^7 , R^8 , R^9 és R^{10} , R^{11} , R^{12} és R^{13} szimbólumok jelentése kevés szénatomos alkil-, például 1–6 szénatomos alkil-, aril-, (1–4 szénatomos alkil)-aril-, például benzil- vagy fenetil- vagy aril-oxi-csoport. Az arilcsoport például naftil-, antril- vagy előnyösen adott esetben szubsztituált fenilcsoport, miközben a szubsztituensek tekintetében csak arra kell ügyelni, hogy azok a karbonilezési reakcióra inerte legyenek, különben ezek széles körben variálhatók, és magukba foglalják valamennyi inert szerves csoportot, vagyis a szubsztituens lehet 1–6 szénatomos alkilcsoport, például metilcsoport, karboxics csoport, így $-COOH$ vagy $-COOM$ (M alkáli-, földalkáli- vagy ammóniumsót jelent) vagy olyan szerves csoport, amely oxigénatomon keresztül kapcsolódik, ilyenek az 1–6 szénatomos alkoxics csoportok.

A foszfin-komplexek előállítása önmagában ismert módon végezhető, például a bevezető részben említett dokumentumok alapján. Kiindulhatunk például az álta-

lában forgalmazott fémsókból, így palládium(II)-kloridból vagy palládium(II)-acetátból, a foszfin, például $P(C_6H_5)_3$, $P(C_4H_9)_3$, $PCH_3(C_6H_5)_2$, 1,2-bisz(difenilfoszfino)-etán hozzákapszolásával.

5 A foszfin mennyisége az átmeneti fémre számítva általában 0–20, elsősorban 0,1–10, kiváltképpen előnyösen 1–5 mólekvalens.

Az átmeneti fém mennyisége nem kritikus. A költségek szempontjából természetesen inkább kisebb mennyiségeket használunk, például 0,1–10, elsősorban 1–5 mol%-ot az A1, illetve az A2 kiindulási anyagra számítva.

A IV általános képletű szacharin-karbonsavak előállításához a reakciót szén-monoxiddal és legalább ekvimoláris mennyiségű vízzel végezzük az A1, illetve az A2 kiindulási anyagra számítva. A víz reakciópartner egyidejűleg oldószerként is szolgálhat, vagyis maximális mennyisége nem kritikus.

A kiindulási anyagok és az alkalmazott katalizátorok 20 jellegétől függően előnyös lehet a reakciópartner helyett egy másik inert oldószert használni, vagy a karboxilezéshez használt bázist oldószerként alkalmazni.

A karboxilezési reakcióhoz inert oldószerként számításba vehetők a szokásos oldószerek, így a szénhidrogének, például a toluol, xilol, hexán, pentán, ciklohexán; éterek, például metil-(terc-butyl)-éter, tetrahydrofurán, dioxán, dimetoxi-etán; szubsztituált amidok, így N,N-dimetil-formamid; perszubsztituált karbamidok; így tetra(1–4 szénatomos alkil)-karbamidok; vagy nitrilek, így benzonitril vagy acetonitril.

30 Az eljárás egy előnyös kiviteli alakjában az egyik reakciópartnert, elsősorban a bázist, feleslegben használjuk, így további oldószerre nincs szükség.

Az eljáráshoz megfelel valamennyi inert bázis, amely 35 a reakciónál felszabaduló hidrogén-jodidot, illetve -bromidot meg tudja kötni. Ilyenek például a tercier aminok, így a tercier alkil-aminok, például a trialkil-aminok, így a trietil-amin; a ciklusos aminok, így az N-metil-piperidin vagy (N,N'-dimetil-piperazin, piridin, alkáli-karbonátok vagy -hidrogén-karbonátok vagy tetraalkil-szubsztituált karbamid-származékok, így a tetra(1–4 szénatomos alkil)-karbamidok, például a tetrametil-karbamid.

A bázis mennyisége nem kritikus, általában 1–10, 45 elsősorban 1–5 mólt használunk. A bázisnak egyidejűleg oldószerként való alkalmazásánál a mennyiséget úgy szabjuk meg, hogy a reakciópartnerek feloldódjanak, de gyakorlati okokból elkerüljük a felesleges többletet a költségek kímélése céljából, így kis reaktorokat használhatunk, és a reakciópartnerek maximális érintkezését biztosítjuk.

50 A reakció alatt a szén-monoxid nyomását úgy állítjuk be, hogy az A1, illetve A2 vegyületre mindig szén-monoxid-felesleg legyen. A szén-monoxid nyomása szobahőmérsékleten előnyösen 1–250 bar, elsősorban 5–150 bar CO.

A karbonilezést általában 20–250 °C, elsősorban 30–150 °C hőmérsékleten, folytonosan vagy szakaszosan végezzük. Szakaszos üzemelésnél a konstans nyomás fenntartása céljából célszerűen folytonosan bevezetünk szén-monoxidot a reakciókeverékbe.

A kapott reakciókeverékből a termékeket a szokásos eljárásokkal, például desztillációval izoláljuk.

A reakcióhoz szükséges A1, illetve A2 vegyületek ismertek vagy önmagában ismert módon előállíthatók. Ezek előállíthatók permanganátos oxidációval jódszubsztituált 2-metil-benzolszulfonamidokból vagy Sandmeyer-reakcióval amino-szacharidokból. Az aminoszacharidok ismert eljárásokkal előállíthatók nitroszacharidok redukciójával, mely utóbbiak ismertek [Kastle: Am. Chem. Journal, 11, 184 (1889) vagy DRP 551 423 (1930)] vagy a megfelelő nitrobenzol-származékokból a szakirodalomból ismert módon [Liebigs Ann., 669, 85 (1963)] vagy benzolszulfonamidokból szintetizálhatók.

Ezenkívül az A1, illetve A2 általános képletű vegyületek az 1–12. példa eljárása szerint is előállíthatók.

Rendeltetésszerű felhasználásuk tekintetében előnyösek azok az I általános képletű szacharinszármazékok, amelyekben az L, illetve M csoport jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport. Előnyösek továbbá azok az I általános képletű szacharinszármazékok, amelyekben az L vagy M vagy mind az L, mind az M jelentése más, mint hidrogénatom.

Az I általános képletben az R¹–R⁶ csoportok mindegyike hidrogénatomot jelent vagy egy, két vagy három metilcsoport és a többi hidrogénatom. Kiváltképpen előnyös a csoportoknak az a kombinációja, amikor R³ és R⁴ metilcsoport és R¹, R², R⁵ és R⁶ hidrogénatom, valamint a szubsztituálatlan gyűrű (amikor R¹–R⁶ = hidrogénatom).

A Z csoport kiváltképpen előnyösen egy fent említett szerves csoport, elsősorban metil-, etil- vagy fenilcsoport.

Kiváltképpen előnyös hatóanyagok az 1–4. táblázatokban vannak felsorolva.

Az I általános képletű vegyületek lehetnek mezőgazdaságilag használható sóik formájában, amelyeknél a só fajtája általánosan nem döntő. Általában olyan bázisok sói jönnek számításba, amelyek az I általános képletű vegyületek gyomirtó hatását nem befolyásolják hátrányosan.

Bázisos sókként kiváltképpen megfelelnek az alkálifémek sói, előnyösen a nátrium- és káliumsók, a földalkálifémek sói, előnyösen a kalcium-, magnézium- és bárium-sók, az átmeneti fémek sói, előnyösen a mangán-, réz-, cink- és vassók, valamint az ammóniumsók, amelyek egy-három 1–4 szénatomos alkil-, hidroxil- (1–4 szénatomos alkil)-szubsztituenst és/vagy egy fenil- vagy benzil-szubsztituenst hordozhatnak, előnyösen diizopropil-ammónium-, tetrametil-ammónium-, tetrabutil-ammónium-, (trimetil-benzil)-ammónium- és trimetil-(2-hidroxietil)-ammóniumsók, továbbá a foszfóniumsók, szulfóniumsók, előnyösen a tri-(1–4 szénatomos alkil)-szulfóniumsók és a szulfoxóniumsók, előnyösen a tri(1–4 szénatomos alkil)-szulfoxóniumsók.

Az I általános képletű vegyületek, az ezeket tartalmazó gyomirtó szerek, valamint ezeknek a környezetre elviselhető, például alkálifém-, alkáliföldfém- vagy ammónium- és aminosók, illetve az ezeket tartalmazó gyom-

irtó szerek különböző kultúrákban, így búzában, rizsben, kukoricában, szójában és gyapotban gyomnövények és káros fűvek irtására igen jól használhatók, a kultúrnövények említésre méltó károsodása nélkül. Ez a hatás mindenekelőtt kisebb felhasználási mennyiségek-nél lép fel.

Az alkalmazási módok sokféleségét tekintve az I általános képletű vegyületek, illetve az ezeket tartalmazó szerek még számos más kultúrnövényben használhatók a nemkívánatos növények irtására. Számításba vehetők például a következő kultúrák:

Allium cepa	vöröshagyma
Ananas comosus	ananasz
Arachis hypogaea	földimogyoró
Asparagus officinalis	spárga
Beta vulgaris spp. altissima	cukorrépa
Beta vulgaris spp. rapa	takarmányrépa
Brassica napus var. napus	repce
Brassica napus var. napobrassica	karórépa
Brassica rapa var. silvestris	réparepce
Camellia sinensis	teacserje
Carthamus tinctorius	kerti pórsáfrány
Carya illinoensis	hikoridió
Citrus limon	citrom
Citrus sinensis	narancs
Coffea arabica	kávécserje
(C. canephora, C. liberica)	
Cucumis sativus	uborka
Cynodon dactylon	csillagpázsit
Daucus carota	sárgarépa
Elaeis guineensis	olajpálma
Fragaria vesca	szamóca
Glycine max.	szójabab
Gossypium hirsutum	
(G. abroreum, G. herbaceum, G. vitifolium)	gyapotcserje
Helianthus annuus	napraforgó
Hevea brasiliensis	kaucsukfa
Hordeum vulgare	árpa
Humulus lupulus	komló
Ipomoea batatas	édesburgonya
Juglans regia	diófa
Lens culinaris	lencse
Linum usitatissimum	rostlen
Lycopersicon lycopersicum	paradicsom
Malus spp.	alma
Manihot esculenta	manióka
Medicago sativa	lucerna
Musa spp.	banán
Nicotiana tabacum (N. rustica)	dohány
Olea europaea	olajfa
Oryza sativa	rizs
Phaseolus lunatus	holdbab
Phaseolus vulgaris	bokorbab
Picea abies	vörös lucfenyő
Pinus spp.	erdei fenyő
Pisum sativum	vetőborsó
Prunus avium	cseresznye
Prunus persica	őszibarack

<i>Pyrus communis</i>	körte
<i>Ribes sylvestre</i>	piros ribiszke
<i>Ricinus communis</i>	ricinus
<i>Saccharum officinarum</i>	cukornád
<i>Secale cereale</i>	rozs
<i>Solanum tuberosum</i>	burgonya
<i>Sorghum bicolor</i> (S. vulgare)	seprőcirok
<i>Theobroma cacao</i>	kakaócserje
<i>Trifolium pratense</i>	vöröshere
<i>Triticum aestivum</i>	búza
<i>Triticum durum</i>	durumbúza
<i>Vicia faba</i>	lóbab
<i>Vitis vinifera</i>	szőlő
<i>Zea mays</i>	kukorica

Ezenkívül alkalmazhatók az I általános képletű vegyületek olyan kultúrákban is, amelyeket nemesítéssel és/vagy géntechnikai módszerekkel az I általános képletű vegyületek vagy más gyomirtók ellen messzemenően rezisztenssé tettek.

A gyomirtó szerek, illetve a hatóanyagok alkalmazása történhet a növény kikelése előtt vagy ez után. Ha a hatóanyagok bizonyos kultúrnövényekre kevésbé elviselhetők, akkor olyan kihordási eljárásokat alkalmazhatunk, amelyeknél a gyomirtó szereket permetezőkészülék segítségével úgy permetezzük ki, hogy azok érzékeny kultúrnövény leveleit lehetőleg ne ériék, hanem a hatóanyagok az alul növe nemkívánatos növényekre vagy a takaratlan talajfelületekre jussanak (post-directed, lay-by).

Az I általános képletű vegyületek, valamint az ezeket tartalmazó gyomirtó szerek használhatók például közvetlenül permetezhető vizes oldatok, porok, szuszpenziók, magas %-tartalmú vizes, olajos vagy más szuszpenziók vagy diszpenziók, emulziók, olajdiszperziók, paszták, porozó- és szórószerek vagy granulátumok alakjában is, permetezéssel, ködképzéssel, porozással, kiszórással vagy kiöntéssel. Az alkalmazási formák a felhasználási célokhoz igazodnak; ezeknek minden esetben a találmány szerinti hatóanyag lehető legfinomabb eloszlását kell biztosítani.

A közvetlenül permetezhető oldatok, emulziók, paszták vagy olajdiszperziók előállításához inert segédanyagokként lényegében számításba vehetők: a közepes-magas forráspontú ásványolaj-frakciók, így a kerozin-magys dízelolaj, továbbá a szénkátrányolajok, valamint növényi vagy állati eredetű olajok, alifás, ciklusos és aromás szénhidrogének, például paraffinok, tetrahidronaftalin, alkilezett naftalinok vagy ezek származékai, alkilezett benzolok és ezek származékai, alkoholok, így metanol, etanol, propanol, butanol és ciklohexanol, ketonok, így ciklohexanon vagy erősen poláris oldószerek, például aminok, így N-metil-pirrolidon vagy víz.

Vizes felhasználási formák készíthetők emulziókoncentrátumokból, szuszpenziókból, pasztákból, nedvesíthető porokból vagy vízzel diszpergálható granulátumokból víz hozzáadásával. Emulziók, paszták vagy olajdiszperziók előállításához az anyagok magukban vagy olajban vagy oldószerben oldva nedvesítő-, tapadást elősegítő, diszpergáló- vagy emulgeálószerrel vízben homogenizálhatók. Előállíthatók azonban a hatóanyagok-

ból, nedvesítő-, tapadást elősegítő, diszpergáló- vagy emulgeálószerrel és adott esetben oldószerből vagy olajból álló koncentrátumok, amelyek vízzel való hígításra alkalmasak.

- 5 Felületaktív anyagokként számításba vehetők az aromás szulfonsavak, például lignin-, fenol-, naftalin- és dibutil-naftalin-szulfonsavak, valamint a zsírsavak, alkil- és alkil-aril-szulfonátok, alkil-, lauril-éter- és zsíralkohol-szulfátok alkáli-, földalkáli- és ammóniumsói; valamint a szulfatált hexa-, hepta- és oktadekanolok, valamint zsíralkohol-glikoléterek sói; szulfonált naftalinnak és származékainak kondenzációs termékei formaldehiddel; naftalin, illetve naftalin-szulfonsavak kondenzációs termékei fenollal és formaldehiddel; polioxietilén-oktil-fenoléter, etoxilezett izooktil-, oktil- vagy nonil-fenol; alkil-fenil- és tributil-fenil-poliglikoléterek; alkil-aril-poliéter-alkoholok, izotridecyl-alkohol, zsíralkohol-etilén-oxid-kondenzátumok, etoxilezett ricinusolaj, polioxietilén-alkiléter vagy polioxipropilén-alkiléter, lauril-alkohol-poliglikoléter-acetát, szorbit-észter, lignin-szulfid-szennylúgok vagy metil-cellulózok.

- 20 Porokat, szóró- és porozószereket előállíthatunk úgy, hogy a hatóanyagokat a szilárd hordozóval összekeverjük vagy azzal együtt megőröljük.

- 25 Granulátumokat, például bevonattal ellátott, impregnált és homogén granulátumokat úgy állíthatunk elő, hogy a hatóanyagokat a szilárd hordozón megkötjük. Szilárd hordozóanyagok az ásványi füldek, így a kavasavak, kavasavgélek, szilikátok, talkum, kaolin, mészkő, mész, kréta, bolusz, lösz, agyag, dolomit, diatómaföld, kalcium- és magnézium-szulfát, magnézium-oxid, őrlött műanyagok, műtrágyák, így ammónium-szulfát, ammónium-foszfát, ammónium-nitrát, karbamidok és növényi termékek, így gabonaliszt, fakéreg-, fa- és dióhéjliszt, cellulózpor vagy más szilárd hordozóanyagok.

- 35 A készítmények általában 0,01–95 tömeg%, előnyösen 0,5–90 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak. A hatóanyagokat erre a célra 90–100%, előnyösen 95–100% tisztaságban (az MMR-spektrum szerint) alkalmazzuk.

- 40 A találmány szerinti I általános képletű vegyületekből például a következő készítményeket állítjuk elő:

- I. 20 tömegrész 2.08 számú vegyületet feloldunk egy olyan keverékben, amely 80 tömegrész alkilezett benzolból, 10 tömegrész 8–10 mol etilén-oxid és 1 mol olajsav-N-monoetanolamid addíciós termékből, 5 tömegrész dodecyl-benzolszulfonsav-kalciumsóból és 5 tömegrész 40 mol etilén-oxid és 1 mol ricinusolaj addíciós termékből áll. Az oldatot 100 000 tömegrész vízbe öntjük, és abban finoman eloszlatjuk, így vizes diszperziót kapunk, amely 0,02 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

- 50 II. 20 tömegrész 2.08 számú vegyületet feloldunk egy olyan keverékben, amely 40 tömegrész ciklohexanonból, 30 tömegrész izobutanolból, 20 tömegrész 7 mol etilén-oxid és 1 mol izooktil-fenol addíciós termékből és 10 tömegrész 40 mol etilén-oxid és 1 mol ricinusolaj addíciós termékből áll. Az oldatot 100 000 tömegrész vízbe öntjük és abban finoman eloszlatjuk, így vizes diszperziót kapunk, amely 0,02 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

III. 20 tömegrész 2.08 számú hatóanyagot feloldunk egy olyan keverékben, amely 25 tömegrész ciklohexanonból, 65 tömegrész 210–280 °C forráspontú ásványolaj-frakcióból és 10 tömegrész 40 mol etilén-oxid és 1 mol ricinusolaj addíciós termékéből áll. Az oldatot 100 000 tömegrész vízbe öntjük és abban finoman eloszlatjuk. Így vizes diszperziót kapunk, amely 0,02 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

IV. 20 tömegrész 2.08 számú hatóanyagot jól elkeverünk 3 tömegrész diizobutil-naftalin- α -szulfonsav-nátriumsóval, 17 tömegrész szulfit-szennylúgból származó ligninszulfonsav-nátriumsóval és 60 tömegrész por alakú kovasavgéllé, és a keveréket kalapácsolomban megőröljük. A keveréket 20 000 tömegrész vízben finoman eloszlatjuk, így permetlét kapunk, amely 0,1 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

V. 3 tömegrész 2.08 számú hatóanyagot 97 tömegrész finomszemcsés kaolinnal elkeverünk. Így olyan porózószert kapunk, amely 3 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

VI. 20 tömegrész 2.08 számú hatóanyagot alaposan elkeverünk 2 tömegrész dodecil-benzolszulfonsav-kalciumsóval, 8 tömegrész zsíralkohol-poliglikoléterrel, 2 tömegrész fenol-karbamid-formaldehid-kondenzátumnátriumsóval és 68 tömegrész paraffinos ásványolajjal. Így módon stabil, olajos diszperziót kapunk.

A hatásspektrum kiszélesítése és fokozott hatások elérése céljából a szacharinszármazékok más gyomirtó hatású és a növekedést szabályozó hatóanyagcsoportok számos képviselőjével keverhetők, és együtt kihordhatók. Keverési partnerekként számításba jönnek a diazinok, 4H-3,1-benzoxazin-származékok, benzotiadiazinonok, 2,6-dinitro-anilinok, N-fenil-karbamátok, tiol-karbamátok, halogénezett karbonsavak, triazinok, amidok, karbamidok, difenil-éterek, triazinonok, uracilok, benzofurán-származékok, ciklohexán-1,3-dionszármazékok, amelyek a 2-helyzetben például karboxi- vagy karbimino-csoportot hordoznak, kinolin-karbonsav-származékok, imidazolinonok, szulfonamidok, szulfonil-karbamidok, aril-oxi- és heteroaril-oxi-fenoxipropionsavak, valamint ezek sói, észterei és amidjai és egyebek.

Ezenkívül hasznos lehet az I általános képletű vegyületeket magukban vagy más gyomirtókkal kombinálva, még más növényvédő szerekkel keverve együtt kihordani, például kártevők vagy a növényekre károsító gombák, illetve baktériumok elleni szerekkel. Érdekes lehet továbbá a keverhetőség ásványi sók oldataival, amelyeket a táp- és nyomelemhiányok pótlására viszünk be. A növényekre nem toxikus olajok és olajkoncentrátumok szintén bekeverhetők.

A hatóanyagok felhasználási mennyisége az irtás céljától, az évszaktól, a célnövényektől és a növekedési stádiumtól függően 0,001–3,0, előnyösen 0,01–1,0 kg hatóanyag/hektár.

Előállítási példák

A) A kiindulási anyagok előállítása

1. 6-Acetamino-2-metil-benzo-esav

24,8 g (0,62 mol) nátrium-hidroxid 500 ml vízzel készített oldatához 90,6 g (0,6 mol) 6-metil-antranil-

savat adunk, és ezután 63,4 g (0,62 mol) ecetsavanhidridet csepegtetünk hozzá. Az elegyet 1 órán át keverjük, majd hűtés közben a pH-értékét tömény sósavval 3-ra savanyítjuk, a kivált csapadékot leszívátjuk, vízzel mossuk, és 50 °C-on vákuumban szárítjuk.

Kitermelés: 107 g (0,55 mol = 92%)

Olvadáspont: 189–190 °C

2. 6-Acetamino-2-metil-3-nitro-benzo-esav

271 ml 93%-os salétromsavat –5 °C-ra lehűtünk, és

10 részletekben hozzáadunk 106 g (0,55 mol) 1. szerint előállított 6-acetamino-2-metil-benzo-esavat. A reakcióelegyet 1 órán át keverjük 10 °C-on, majd 540 g jég és 270 ml víz keverékébe öntjük. A kivált csapadékot leszívátjuk, vízzel mossuk, és 50 °C-on vákuumban szárítjuk.

Kitermelés: 75,6 g (0,317 mol = 58%)

Olvadáspont: 190–191 °C

A szűrletből hosszabb állás után a 3-helyzetben nitrált izomer válik ki.

20 Kitermelés: 21,3 g (0,089 mol = 16%)

Olvadáspont: 180–182 °C

3. 6-Amino-2-metil-3-nitro-benzo-esav

450 ml 2n nátrium-hidroxid-oldathoz 75,6 g (0,317 mol) 6-acetamino-2-metil-3-nitro-benzo-esavat adunk. Ezután a reakciókeveréket 95 °C-ra felmelegítjük, és 1 órán át ezen a hőmérsékleten keverjük, majd 10 °C-ra lehűtjük, és 425 ml 2n sósav-oldat hozzáadásával megsavanyítjuk, a kivált csapadékot leszívátjuk, vízzel mossuk, és 50 °C-on vákuumban szárítjuk.

30 Kitermelés: 50,7 g (0,258 mol = 82%)

Olvadáspont: 183–184 °C

Annál a kísérletnél, hogy az acetilcsoportot savval hasítsuk le, dekarboxileződés következett be.

4. 6-Amino-2-metil-3-nitro-benzo-esav-metil-észter

35 49,7 g (0,253 mol) 6-amino-2-metil-3-nitro-benzo-esavat 380 ml acetonban feloldunk, és az oldathoz 43 g (0,5 mol) nátrium-hidrogén-karbonátot adunk. Ezt követően a reakcióelegyet forraljuk, míg a szén-dioxid-fejlődés befejeződik. A 6-amino-2-metil-3-nitro-benzo-esav-nátriumsó így kapott szuszpenziójához ezután az aceton forráspontján, 2 óra alatt 35,3 g (0,28 mol) dimetil-szulfátot csepegtetünk, a reakcióelegyet 3 órán át visszafolyatós hűtővel melegítjük, majd lehűlni hagyjuk. A reakciókeveréket 1,8 liter vízbe öntjük, és metilén-dikloriddal extraháljuk. A szerves fázist szárítjuk és bepároljuk. Az így kapott szilárd anyag elég tiszta (MMR) a következő reakcióhoz.

Kitermelés: 50 g (0,238 mol = 94%)

Olvadáspont: 92–94 °C

50 5. 3-Metil-2-(metoxi-karbonil)-4-nitro-benzolszulfonsav-klorid

58,5 g (0,278 mol) 6-amino-2-metil-3-nitro-benzo-esav-metil-észtert 280 ml jégecetben melegítés közben feloldunk, és az oldatot 15–20 °C-on 85 ml tömény sósavba öntjük. Ezután az elegyhez 5–10 °C-on hozzácsepegtetjük 19,3 g (0,28 mol) nátrium-nitrit 60 ml vízzel készített oldatát, és az elegyet 30 percig 5 °C-on keverjük. Ezután a fenti diazóniumsó-oldatot 374 g SO₂ 750 ml jégecetel készített, 14 g réz(II)-kloridot (30 ml vízben oldva) tartalmazó oldatához csepegtetjük. A nit-

rogénfejlődés megszűnése után a reakcióelegyet 15 percig keverjük, majd 1,4 liter jeges vízbe öntjük. A szulfonsav-kloridot 1,2 liter metilén-dikloriddal extrahálva elkülönítjük. A szerves fázist szárítjuk és bepároljuk. Így 73 g (0,25 mol = 92%) olajat kapunk, amely az MMR-spektrum szerint (CDCl₃-ban) tiszta 3-metil-2-(metoxi-karbonil)-4-nitro-benzolszulfonsav-klorid.

6. 4-Metil-nitro-szacharin

104 ml 25%-os ammónium-hidroxid-oldathoz 100 ml vizet adunk, majd 10 °C-on hozzásepegtetjük 48,7 g (0,166 mol) 3-metil-2-(metoxi-karbonil)-4-nitro-benzolszulfonsav-klorid 70 ml tetrahidrofuránnal készített oldatát. A reakcióelegyet 25 °C-on 3 órán át keverjük, majd a vizet és a tetrahidrofuránt messzeménően eltávolítjuk, a maradékot etil-acetáttal elkeverjük, a csapadékot leszívjuk, etil-acetáttal mossuk, és vákuumban szárítjuk. Így 34 g (0,131 mol = 79%) fehér szilárd anyagot kapunk, amelynek olvadáspontja 312 °C (bomlás).

7. 2,4-Dimetil-5-nitro-szacharin

Ezt az anyagot úgy állítjuk elő, hogy a 6. példa szerint előállított szacharint nátrium-hidroxid jelenlétében dimetil-szulfáttal metilezzük.

8. 3-Metil-2-(N'-metil)-karboxamido-4-nitro-N-metil-benzolszulfonamid

50 ml 40%-os metil-amin-oldatba 50 ml vizet öntünk, és 10 °C-on hozzásepegtetjük 24,3 g (83 mmol) 3-metil-2-(metoxi-karbonil)-4-nitro-benzolszulfonsav-klorid 35 ml tetrahidrofuránnal készített oldatát. Az elegyet 25 °C-on 1 órán át keverjük, majd az összes illó anyagot eltávolítjuk. A maradékot etil-acetáttal extraháljuk, a szerves fázist vízzel mossuk, szárítjuk és bepároljuk. A maradék hosszabb állás után kikristályosodik.

Kitermelés: 10,3 g (40 mmol = 48%)

Olvadáspont: 125–126 °C; etil-acetátból átkristályosítva 144–145 °C

9. 5-Amino-4-metil-szacharin

33,6 g (0,13 mol) 4-metil-5-nitro-szacharint 1,2 liter vízben 15 °C-ra melegítve feloldunk, és az oldathoz 5 g 10%-os Pd/szén-katalizátort adunk. Ezután a reakcióelegybe erőlyes keverés közben hidrogéngázt vezetünk (hidrogénezés nyomás nélkül). 4,5 óra alatt 9 liter H₂ fogy el. A reakciókeveréket lehűtjük 25 °C-ra, a katalizátort kiszűrjük, a szűrletet 200 ml térfogatra bepároljuk, és 1 pH-értékre megsavanyítjuk. A kivált csapadékot leszívjuk, vízzel mossuk, és 50 °C-on vákuumban szárítjuk. Így 23,4 g (0,11 mol = 85%) fehér szilárd anyagot kapunk, amelynek olvadáspontja 272–273 °C.

10. 5-Jód-4-metil-szacharin

205 ml jégecet, 160 ml víz és 40 ml tömény sósav elegyéhez keverés közben 23,4 g (0,11 mol) 5-amino-4-metil-szacharint adunk 15–20 °C-on. Az így kapott szuszpenzióhoz 5–10 °C-on 7,9 g (0,115 mol) nátrium-nitritet csepegtetünk, és 5 °C-on 30 percig keverjük. A szuszpenzióként jelen lévő diazóniumsót ezután részletekben 19,1 g (0,115 mol) kálium-jodid 170 ml vízzel készített, 50 °C-ra felmelegített oldatához csepegtetjük, amikor is nitrogén fejlődik. A reakciókeveréket szobahőmérsékletre lehűtjük, a kivált terméket kiszűrjük, víz-

zel mossuk, és 50 °C-on vákuumban szárítjuk. Így 32,5 g (0,1 mol = 91%) szilárd anyagot kapunk, amelynek olvadáspontja 257–258 °C. Az égetéses analízis 38,5% (az elméleti 39,3%) tartalmat mutat ki.

5 A fenti termék elég tiszta a további reakcióhoz.

11. 4-Amino-3-metil-2-(N'-metil)-karboxamido-N-metil-benzolszulfonamid

A 9. példában leírtakhoz hasonlóan, a 8. példa szerint előállított 3-metil-2-(N'-metil)-karboxamido-4-nitro-N-metil-benzolszulfonamidot nyomás alkalmazása nélkül hidrogénezük. Így kapjuk a cím szerinti vegyületet 93% kitermeléssel, olvadáspontja 217–218 °C.

12. 4-Jód-3-metil-2-(N'-metil)-karboxamido-N-metil-benzolszulfonamid

15 A 10. példában leírtak szerint diazotáljuk az előző példa szerinti vegyületet, és kálium-jodiddal reagáltatjuk. Így kapjuk a cím szerinti vegyületet.

Kitermelés: 95%

Olvadáspont: 60–62 °C

20 B) A IV általános képletű köztitermékek előállítása

13. 4-Metil-szacharin-5-karbonsav

6,4 g (0,002 mol) 5-jód-4-metil-szacharint 70 ml tetrametil-karbamidban és 30 ml vízben feloldunk, 0,7 g bisz(trifenil-foszfín)-palládium-kloridot adunk az oldathoz, a keveréket 300 ml-es autoklávban 100 °C-ra felmelegítjük, és 100 bar szén-monoxid-nyomásnál 36 órán át keverjük.

Feldolgozás céljából a reakciókeveréket megszűrjük, és a vizet és a tetrametil-karbamidot nagyvákuumban ledesztilláljuk. A maradékot metil-(terc-butil)-éterrel felvesszük, nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal extraháljuk, az extraktumot sósavval megsavanyítjuk, és metil-(terc-butil)-éterrel újra extraháljuk. Az extraktumot bepároljuk, így 2,8 g 4-metil-szacharin-5-karbonsavat kapunk (58%).

¹H-MMR (DMSO, 400,1 MHz); 2,85 (3H, s); 8,05 (1H, d); 8,2 (1H, d);

¹³C-MMR (DMSO, 100,6 MHz); 167,4 (CO); 161,3 (CO); 141,6 (kvart. C); 139,7 (kvart. C); 138,7 (kvart. C); 135,6 (CH); 125,4 (kvart. C); 118,5 (CH); 15,4 (CH₃).

14. 2,4-Dimetil-szacharin-5-karbonsav

7,3 g (0,02 mol) 4-jód-3-metil-2-(N-metil)-karboxamido-N-metil-benzolszulfonamidot 0,69 g bisz(trifenil-foszfín)-palládium-kloriddal, 3 ml vízzel és 70 ml tetrametil-karbamiddal 300 ml-es autoklávba teszünk. A keveréket 100 bar nyomású szén-monoxidban keverjük.

A reakciókeveréket a 13. példa szerint feldolgozzuk, így 4,1 cím szerinti vegyületet kapunk (0,014 mol = 72%).

¹H-MMR (DMSO, 400,1 MHz); 2,9 (3H, s); 3,15 (3H, s); 8,2 (2H, d); 14,0 (1H, s);

¹³C-MMR (DMSO, 100,6 MHz); 167,3 (CO); 158,6 (CO); 139,7 (kvart. C); 139,1 (kvart. C); 138,9 (kvart. C); 135,5 (CH); 124,6 (kvart. C); 119,0 (CH); 22,9 (CH₃); 15,6 (CH₃).

15. 2,4-Dimetil-szacharin-5-karbonsav-klorid

3,8 g (14,9 mmol) 2,4-dimetil-szacharin-5-karbonsavat 100 ml toluolban szuszpendálunk, a szuszpenziót

80 °C-ra felmelegítjük, és 3,5 g (29,8 mmol) szulfinil-kloridot csepegtetünk hozzá. Az elegyet 2 órán át visszafolyató hűtő alkalmazásával melegítjük, majd forrón dekantáljuk, és a reakciókeveréket bepároljuk.

Kitermelés: 74%

Olvadáspont: 149–150 °C

C) Az V általános képletű köztitermékek átalakítása I általános képletű gyomirtó hatású végtermékké

16. Ciklohexán-dion acilezése

1,23 g (10,9 mmol) ciklohexán-1,3-dion 50 ml metilén-dikloriddal készített szuszpenziójához 1,21 g (12 mmol) trietil-amint adunk, és 25 °C-on hozzácsepegtetjük 3 g (10,9 mmol) 2,4-dimetil-szacharin-5-karbonsav-klorid 60 ml metilén-dikloriddal készített oldatát. Ezután a reakcióelegyet 40 °C-on 7 órán át keverjük, majd lehűtjük, 60 ml vizet adunk hozzá, a metilén-dikloridos fázist választótölcsérben elválasztjuk, és vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldószert ledesztilláljuk, a 25 g amorf maradék az enol-észter, amit további tisztítás nélkül vetünk alá átrendeződésnek a következő műveletben.

17. Átrendezés I általános képletű végtermékké

(2.08 számú vegyület a 2. táblázatból)

A 2,5 (7,2 mmol) fenti enol-észtert 80 ml acetonitrilben feloldjuk, 3,5 ml trietil-amint, majd 0,33 g (4 mmol) acetón-ciánhidrint adunk hozzá, és 16 órán át keverjük. Ezután 24,5 g 5%-os sósavat adunk a reakciókeverékhez, és 100 ml metilén-dikloriddal extraháljuk. Ezt követően a szerves fázist 5%-os kálium-karbonát-oldattal extraháljuk, ekkor a termék a vizes fázisba megy át. A lúgos-vizes oldatot tömény sósavval megsavanyítjuk, ekkor gumiszerű (ragacsos) anyag válik ki, ez diizopropil-éterrel eldörzsölve kikristályosodik. A terméket petroléterrel mossuk, és vákuumban szárítjuk.

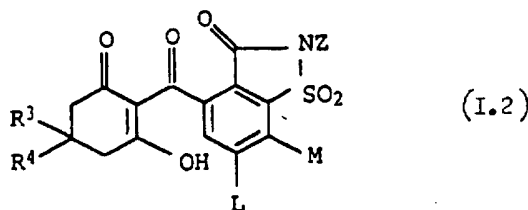
Kitermelés: 0,88 g (35%)

Hasonló módon állítjuk elő a következő vegyületeket is.

Az 1–4. táblázatban valamely szubsztituensre megnevezett csoportok – függetlenül a más szubsztituensekkel képezett speciális kombinációktól, amelyekben meg vannak említve – az illető szubsztituens kiváltóképpen előnyös definícióját jelentik.

1. táblázat

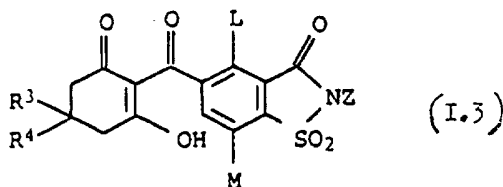
Az I.2 általános képletű 4-szacharinil-szubsztituált ciklohexán-1,3-dionok, amelyek képletében a szubsztituensek az alábbi jelentésűek:



Szám	R ³	R ⁴	L	M	Z	Op., °C
1.01	H	H	H	H	H	202–204
1.61	CH ₃	CH ₃	H	H	H	224–225
1.62	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	177–180

2. táblázat

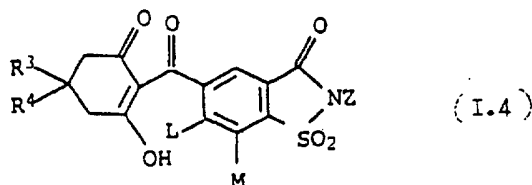
Az I.3 általános képletű 5-szacharinil-szubsztituált ciklohexán-1,3-dionok, amelyek képletében a szubsztituensek az alábbi jelentésűek:



Szám	R ³	R ⁴	L	M	Z	Op., °C
2.07	H	H	CH ₃	H	H	280–282
2.08	H	H	CH ₃	H	CH ₃	180

3. táblázat

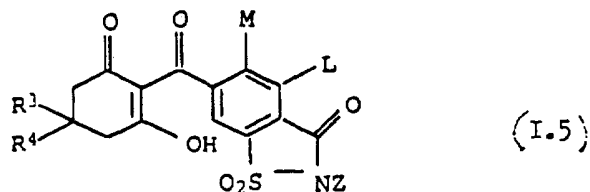
Az I.4 általános képletű 5-szacharinil-szubsztituált ciklohexán-1,3-dionok, amelyek képletében a szubsztituensek jelentése a következő:



Szám	R ³	R ⁴	L	M	Z	Op., °C
3.61	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	178–180
3.62	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	

4. táblázat

Az I.5 általános képletű 6-szacharinil-szubsztituált ciklohexán-1,3-dionok, amelyek képletében a szubsztituensek a következő jelentésűek:



Szám	R ³	R ⁴	L	M	Z	Op., °C
4.61	CH ₃	H	CH ₃	H	H	184–186
4.62	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	180–181
4.63	CH ₃	H	CH ₃	H	fenil	325–330
4.64	H	H	CH ₃	H	CH ₃	>200

Felhasználási példák:

Az I általános képletű szacharinszármazékok gyomirtó hatását üvegházi kísérletekben igazoltuk.

Tenyésztedényekként műanyag virágcserepek szolgáltak, szubsztrátumként körülbelül 3% humuszt tartalmazó agyagos homokkal. A kísérleti vegyületek magjait fajtánként külön vetettük el.

Kikelés előtti kezelésnél a vízben szuszpendált vagy emulgeált hatóanyagokat közvetlenül a vetés után, finom elosztatású porlasztóval vittük fel. A cserepeket kissé megöntöztük, hogy a csírázást és a növekedést elősegítsük, majd a cserepeket átlátszó műanyag sapkákkal letakartuk, amíg a növények kisarjadtak. Ez a letakarás a kísérleti növények egyenletes csírázását idézi elő, amennyiben ezt a hatóanyagok nem befolyásolják.

Kikelés utáni kezeléshez a kísérleti növényeket növekedési alakjuk szerint először 3–15 cm növekedési magasságig neveltük, majd csak ezután kezeltük a vízben szuszpendált vagy emulgeált hatóanyagokkal. Erre a célra a kísérleti növényeket közvetlenül vetettük el, és ugyanabban az edényben neveltük fel, vagy mint csíranövényeket külön neveltük, és a kezelés előtt néhány

nappal ültettük át a kísérleti cserepekbe. A hatóanyag felhasználási mennyisége a kikelés utáni kezeléshez 0,5, illetve 0,25 kg hatóanyag/hektár.

A növényeket fajtájuktól függően 10–25 °C-on, illetve 20–35 °C-on tartottuk. A kísérleti periódus 2–4 hétig tartott. Ez alatt az idő alatt a növényeket gondoztuk, és reakcióikat az egyes kezelésekre kiértékeltek.

A kiértékelést 0–100 skála szerint végeztük. A 100 azt jelenti, hogy a növény nem sarjadt ki, illetve legalább a talaj feletti része teljesen tönkrement, és 0 azt jelenti, hogy a növény nem károsodott vagy a növekedés normálisan ment végbe.

Az üvegházi kísérletekhez a következő fajtákat használtuk:

Alopecurus myosuroides ecsetpázsit
Avena fatua hélazab
Zea mays kukorica

A 2.08 példa szerinti vegyület 0,5, illetve 0,25 kg hatóanyag/hektár mennyiségben történő alkalmazása esetén a kikelés utáni kezelés során a gyomnövények 95–100%-os irtását tapasztaltuk a fenti skála szerint értékelve.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. (I) általános képletű szacharinszármazékok – amely képletben

L és M jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

Z jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport; és

Q jelentése –CO–J általános képletű csoport, ahol

J jelentése 2-helyzetben kapcsolódó (II) általános képletű ciklohexán-1,3-diongyűrű, amelyben R¹, R², R³, R⁴, R⁵ és R⁶ jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport –,

valamint az (I) általános képletű vegyületek mezőgazdaságilag szokásos sói.

2. Az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű szacharinszármazékok, ahol a képletben L jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, M jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti (I) általános képletű szacharinszármazékok, ahol a képletben L és M jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport.

4. Gyomirtó szer, amely 0,01–95 tömeg%-ban legálább egy 1. igénypont szerinti (I) általános képletű

szacharinszármazékot tartalmaz a szokásos inert adalékanyagok mellett.

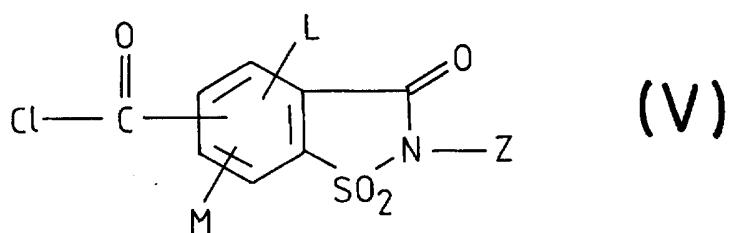
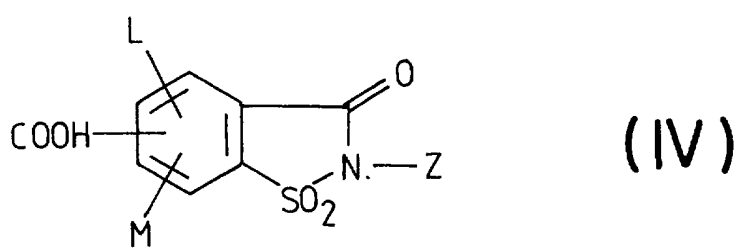
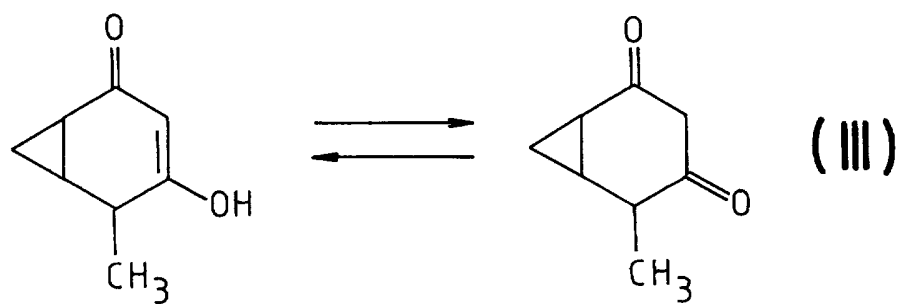
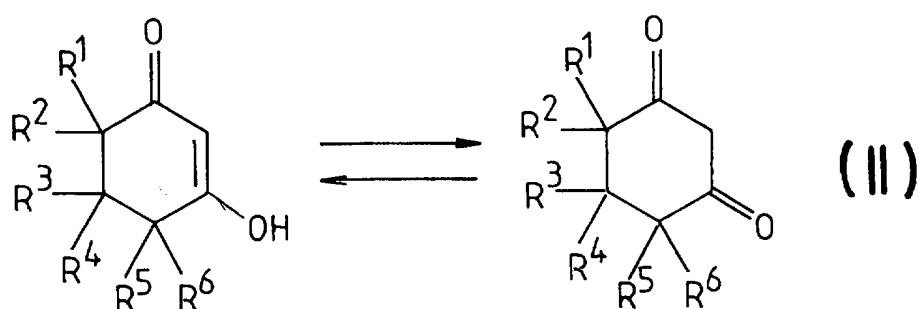
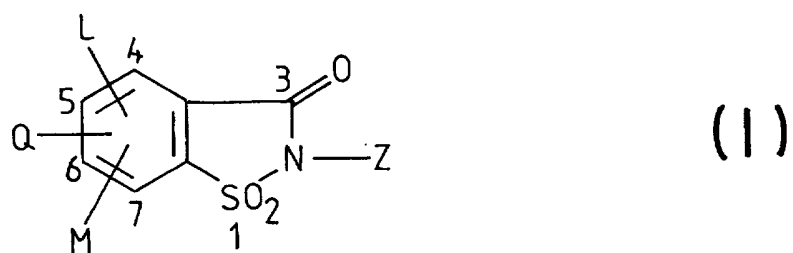
5. Eljárás nemkívánatos növényi növekedés irtására, *azzal jellemezve*, hogy egy 1. igénypont szerinti (I) általános képletű szacharinszármazékot 0,001–3,0 kg hatóanyag/hektár mennyiségben a növényekre vagy azok életterére hatni engedünk.

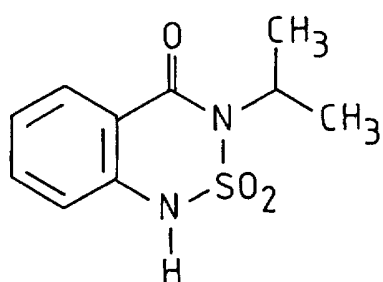
6. Eljárás az 1. igénypont szerinti (I) általános képletű vegyületek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képletű vegyületet, ahol R¹–R⁶ jelentése az 1. igénypont szerinti, vagy a (III) képletű kiindulási vegyületet egy (V) általános képletű savkloriddal – ahol a képletben L, M és Z jelentése az 1. igénypontban megadott – acilezzük, és az így kapott acilezett terméket katalizátor jelenlétében egy (I) általános képletű vegyületté átrendezzük.

7. (V) általános képletű szacharinszármazékok – amely képletben

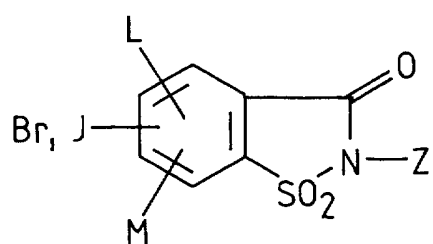
L és M jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport,

Z jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport.

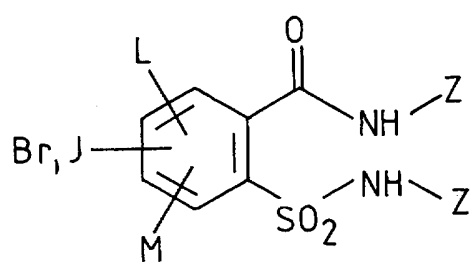




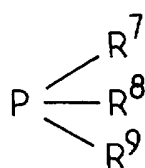
(A)



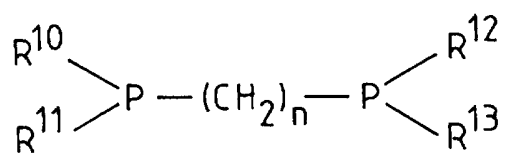
(A1)



(A2)



(B)



(C)

