



(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

213 728 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 01255

(22) A bejelentés napja: 1993. 04. 29.

(30) Elsőbbségi adatok:

P 42 14 189.3 1992. 04. 30. DE

(51) Int. Cl.⁶

A 01 N 37/36

A 01 N 37/42

A 01 N 37/50

C 07 C 255/15

C 07 C 59/58

C 07 F 9/40

C 07 D 303/46

(40) A közzététel napja: 1993. 12. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1997. 09. 29.

(72) Feltalálók:

dr. Ammermann, Eberhard, Heppenheim (DE)

dr. Benoit, Remy, Ludwigshafen/Rhein (DE)

dr. Lorenz, Gisela, Neustadt (DE)

dr. Röhl, Franz, Schifferstadt (DE)

dr. Sauter, Hubert, Mannheim (DE)

dr. Wingert, Horst, Mannheim (DE)

(73) Szabadalmaz:

BASF AG, Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képvisező:

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

(54) Hatóanyagként benzil-enolétereket tartalmazó fungicid készítmények és eljárás benzil-enoléterek előállítására

(57) KIVONAT

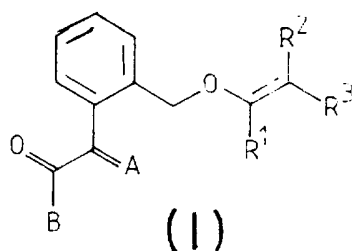
A találmány az (I) általános képletű benzil-enoléter-szár-
mazékokat hatóanyagként tartalmazó fungicid készítmé-
nyekre és az (I) általános képletű benzil-enoléter-szár-
mazékok előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik:

A jelentése (1–4 szénatomos alkoxi)-metilén- vagy
1–4 szénatomos alkoxi-imino-csoport;

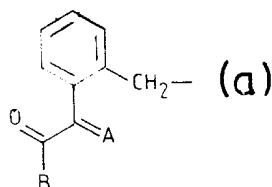
B jelentése 1–4 szénatomos alkoxycsoport;

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos
alkilcsoport;

R² jelentése cianocsoport vagy –COOR⁴ vagy
–PO(OR⁴)₂ általános képletű csoport, ame-
lyekben



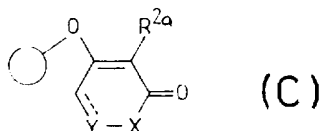
(I)



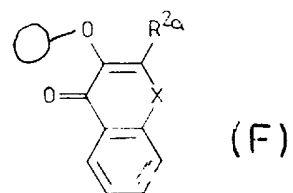
(a)



(b)



(c)



(f)

A leírás terjedelme: 13 oldal (ezen belül 2 lap ábra)

HU 213 728 B

R⁴ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;
 R³ jelentése fenilcsoport, amely adott esetben halogénatommal, 1–4 szénatomos alkil- vagy fenoxycsoporttal szubsztituált; vagy
 R¹ és R³ együtt egy olyan, R² helyen R^{2a} vagy R^{2b} szubsztituenset hordozó karbociklusos vagy heterociklusos gyűrűt képezhet, amely egy benzolgyűrűvel lehet anellált, így ebben az esetben a megfelelő (I) általános képletű vegyület (C), (D), (E), (F) vagy (G) általános képletű, ahol a (b) jelű szimbólum az (I) általános képletű vegyület (a) általános képletű részét jelenti, és ezekben az általános képletekben

X jelentése oxigénatom, metilencsoport vagy –NR⁴– általános képletű csoport, amelyben R⁴ a fenti jelentésű,
 Y jelentése –(CH₂)_n– általános képletű csoport, amelyben n értéke 0, 1 vagy 2, vagy =C(CH₃)– képletű csoport,
 Z jelentése etilén- vagy butadienilencsoport,
 R^{2a} jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkil- vagy fenilcsoport és
 R^{2b} jelentése hidrogénatom Z butadienilencsoport jelentése esetén, és metil- vagy etilcsoport Z etilencsoport jelentése esetén.

A találmány az (I) általános képletű benzil-enoléter-származékokat hatóanyagként tartalmazó fungicid készítményekre és az (I) általános képletű benzil-enoléter-származékok előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik.

Az (I) általános képletben

A jelentése (1–4 szénatomos alkoxi)-metilén- vagy 1–4 szénatomos alkoxi-imino-csoport;
 B jelentése 1–4 szénatomos alkoxycsoport;
 R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;
 R² jelentése cianocsoport vagy –COOR⁴ vagy –PO(OR⁴)₂ általános képletű csoport, amelyekben R⁴ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;
 R³ jelentése fenilcsoport, amely adott esetben halogénatommal, 1–4 szénatomos alkil- vagy fenoxycsoporttal szubsztituált; vagy
 R¹ és R³ együtt egy olyan, R² helyen R^{2a} vagy R^{2b} szubsztituenset hordozó karbociklusos vagy heterociklusos gyűrűt képezhet, amely egy benzolgyűrűvel lehet anellált, így ebben az esetben a megfelelő (I) általános képletű vegyület (C), (D), (E), (F) vagy (G) általános képletű, ahol a (b) jelű szimbólum az (I) általános képletű vegyület (a) általános képletű részét jelenti, és ezekben az általános képletekben
 X jelentése oxigénatom, metilencsoport vagy –NR⁴– általános képletű csoport, amelyben R⁴ a fenti jelentésű,
 Y jelentése –(CH₂)_n– általános képletű csoport, amelyben n értéke 0, 1 vagy 2, vagy =C(CH₃)– képletű csoport,
 Z jelentése etilén- vagy butadienilencsoport,
 R^{2a} jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkil- vagy fenilcsoport és
 R^{2b} jelentése hidrogénatom Z butadienilencsoport jelentése esetén, és metil- vagy etilcsoport Z etilencsoport jelentése esetén.

Ismert, hogy β-metoxi-akrilátok, például a 2-[2-fenoximetilén]-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metilészter (EP-A 178 826), illetve oximéterek, például a 2-[2-fenoxi-metilén]-fenil]-glioxilsav-metilészter-0-metil-oximéter (EP-A 253 213) fungicid, illetve inszekticid hatásúak. Ezeknek a vegyületeknek azonban nem kielégítő a hatása.

Megállapítottuk, hogy az (I) általános képletű benzil-enoléter-származékoknak kiváló fungicid hatásuk van, amely felülmúlja az említett, ismert hatóanyagok hatását.

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

A jelentése metoxi-metilén- vagy metoxi-imino-csoport,

5 B jelentése metoxycsoport, és
 R¹–R⁴ jelentése a fent megadott.

Az (I) általános képletű vegyületek szén-szén, illetve nitrogén-szén kettős kötésük alapján E/Z izomerelegyek lehetnek. Az izomerelegyeket például kristályosítással vagy kromatografálással szétválaszthatjuk az egyes izomerekre. A találmány szerinti fungicid készítmények hatóanyagaiként az egyes izomerek is felhasználhatók.

10 Az (I) általános képletű új vegyületek előállítása úgy történhet, hogy (16a) általános képletű enolvegyületet vagy ennek (17a) általános képletű ketotautomerjét (6) általános képletű benzilvegyülettel reagáltatjuk, a [D] reakcióvázatnak megfelelően, a képletekben R¹–R³, A, B, U, V és W jelentése a fentiekben megadott, és L eliminálódó csoportot (például klór-, bróm-, jódatomot, trifluor-metánszulfonil-oxi-csoportot, mezilát- vagy tozilátcsoporthoz) jelent.

A fenti reakciókat közömbös hígító- vagy oldószerben hajthatjuk végre, például acetonban, acetonitrilben, dimetil-formamidban, dimetil-szulfoxidban, N-metil-pirrolidonban, bázisnak, például nátrium-karbonátnak, kálium-karbonátnak, nátrium-hidroxidnak, kálium-hidroxidnak, nátrium-hidridnek vagy nátrium-metilátnak a jelenlétében.

A reakciót kétfázisú rendszerben, például metilén-diklorid/víz kétfázisú elegyében is végrehajthatjuk, a reakcióelegyhez a megfelelő fázistranszferkatalizátort, például cetil-trimetil-ammonium-kloridot vagy benzil-trietil-ammonium-kloridot adva.

Példák az (I) általános képletű vegyületek előállítására:

35

1. példa

(E/Z)-2-(Metoxi-imino)-2-{0-/(2-ciano-2-(p-tolil)-etenil)-oxi-metil/fenil}-ecetsav-metilészter
 (2.100 sz. vegyület a 2. táblázatban)

40

5 g (17,5 mmól) 2-(metoxi-imino)-2-{0-(bróm-metil)-fenil}-ecetsav-metilészternek 80 ml acetonnal készült oldatához adunk 2,8 g (17,5 mmól) 3-hidroxi-2-(p-tolil)-akrinilnitrilt, 2,6 g kálium-karbonátot és 0,1 g kálium-jodidot, és a reakcióelegyet szobahőmérsékleten (20 °C) 16 órán át keverjük. Végül a reakcióelegyet vízbe öntjük és etil-acetáttal extraháljuk. A szerves fázist megszárítva

és bepárolva szintelen szilárd anyagként nyerünk 6,2 g cím szerinti vegyületet, mint bepárlási maradékot (kitermelés: 97 %).

Olvadáspontja: 93–95 °C

Izomeraránya: E/Z = 7:1 (GC-vizsgálat alapján)

¹H-NMR spektruma (CDCl₃): σ = 2,34(s, 3H, 1.+2. izomer); 3,73; 4,03(s, OCH₃, 1. izomer); 3,87; 4,03(s, OCH₃, 2. izomer); 4,99(s, CH₂, 2. izomer); 5,00(s, CH₂, 1. izomer); 6,97–7,61 ppm (m, aril-H és =CH)

2. példa

(E/Z)-α-(0-/(2-Ciano-2-(p-tolil)-etenil)-oxi-metil/-fenil)-β-metoxi-akrilsav-metilészter
(1.100 sz. vegyület az 1. táblázatban)

3 g (11 mmól) 3-metoxi-2-o-(bróm-metil)-fenil/-akrilsav-metilészternek 50 ml acetonnal készült oldatához adunk 1,7 g (11 mmól) 3-hidroxi-2-(p-tolil)-akrlnitrilt, 1,6 g kálium-karbonátot és 0,1 g kálium-jodidot, és a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 16 órán át keverjük. Végül a reakcióelegyet vízbe öntjük és etil-acetáttal extraháljuk. A szerves fázist megszáritva és bepárolva sárga olajként nyerünk 3,6 g cím szerinti vegyületet, mint bepárlási maradékot (kitermelés: 92,7 %).

10 Izomeraránya: E/Z = 5:1 (GC-vizsgálat alapján)

¹H-NMR spektruma (CDCl₃): σ = 2,55(s, 2xCH₃); 3,66; 3,77(s, OCH₃, 1. izomer); 3,71; 3,82(s, OCH₃, 2. izomer); 5,04 (s, CH₂, 2. izomer); 5,05(s, CH₂, 1. izomer); 7,03–7,65(m, aril-H, =CH)

15 Analóg módon állítjuk elő az alább felsorolt vegyületeket:

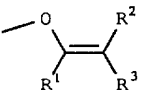
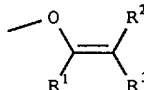
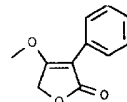
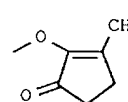
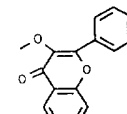
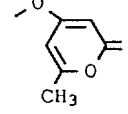
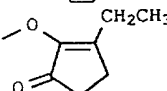
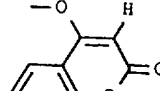
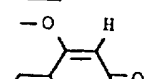
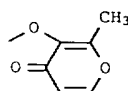
1. táblázat

(I) általános képlet; A metoxi-metilén-csoport és B metoxicsoport.

Szám	R ¹	R ²	R ³	Fizikai jellemzők
1.51.	H	CN	fenil	
1.52.	H	CN	2-fluor-fenil	E/Z δ(CH ₂) = 5,00 ill. 5,08
1.53.	H	CN	3-fluor-fenil	E/Z δ(CH ₂) = 5,07 ill. 5,10
1.54.	H	CN	4-fluor-fenil	δ(CH ₂) = 5,05
1.55.	H	CN	pentafluor-fenil	
1.56.	H	CN	2-klór-fenil	E/Z δ(CH ₂) = 4,95 ill. 5,05
1.57.	H	CN	3-klór-fenil	E/Z δ(CH ₂) = 4,07 ill. 5,10
1.58.	H	CN	4-klór-fenil	δ(CH ₂) = 5,06
1.59.	H	CN	pentaklór-fenil	
1.60.	H	CN	2,3-diklór-fenil	
1.61.	H	CN	2,4-diklór-fenil	E/Z δ(CH ₂) = 4,98 ill. 5,08
1.62.	H	CN	2,5-diklór-fenil	
1.63.	H	CN	2,6-diklór-fenil	E/Z δ(CH ₂) = 4,98, ill. 5,09
1.64.	H	CN	3,4-diklór-fenil	E/Z δ(CH ₂) = 5,09 ill. 5,11
1.65.	H	CN	3,5-diklór-fenil	
1.66.	H	CN	2,3,4-triklór-fenil	
1.67.	H	CN	2,3,5-triklór-fenil	
1.68.	H	CN	2,3,6-triklór-fenil	
1.69.	H	CN	2,4,5-triklór-fenil	
1.70.	H	CN	2,4,6-triklór-fenil	
1.71.	H	CN	3,4,5-triklór-fenil	
1.72.	H	CN	2,3,4,6-tetraklór-fenil	
1.73.	H	CN	2,3,5,6-tetraklór-fenil	
1.74.	H	CN	2-bróm-fenil	
1.75.	H	CN	3-bróm-fenil	
1.76.	H	CN	4-bróm-fenil	δ(CH ₂) = 5,09
1.77.	H	CN	2,4-dibrom-fenil	
1.78.	H	CN	3-bróm-4-fluor-fenil	
1.79.	H	CN	3-bróm-4-metoxi-fenil	
1.80.	H	CN	2-jód-fenil	
1.81.	H	CN	3-jód-fenil	
1.82.	H	CN	4-jód-fenil	
1.83.	H	CN	2-klór-4-fluor-fenil	
1.84.	H	CN	2-klór-5-fluor-fenil	
1.85.	H	CN	3-klór-6-fluor-fenil	
1.86.	H	CN	2-klór-4-bróm-fenil	
1.87.	H	CN	2-bróm-4-klór-fenil	
1.88.	H	CN	2-bróm-4-fluor-fenil	

Szám	R ¹	R ²	R ³	Fizikai jellemzők
1.89.	H	CN	3-bróm-4-fluor-fenil	83–85 °C δ(CH ₂) = 5,06 E/Z δ(CH ₂) = 5,04 ill. 5,05
1.90.	H	CN	3-klór-4-fluor-fenil	
1.91.	H	CN	3-fluor-4-klór-fenil	
1.98.	H	CN	2-metil-fenil	
1.99.	H	CN	3-metil-fenil	
1.100.	H	CN	4-metil-fenil	
1.101.	H	CN	2,4-dimetil-fenil	
1.102.	H	CN	2,6-dimetil-fenil	
1.103.	H	CN	3,4-dimetil-fenil	
1.104.	H	CN	3,5-dimetil-fenil	
1.105.	H	CN	2,3,4-trimetil-fenil	
1.106.	H	CN	2,3,5-trimetil-fenil	
1.107.	H	CN	2,3,6-trimetil-fenil	
1.108.	H	CN	2,4,5-trimetil-fenil	
1.109.	H	CN	2,4,6-trimetil-fenil	
1.110.	H	CN	3,4,5-trimetil-fenil	
1.111.	H	CN	pentametil-fenil	
1.112.	H	CN	2-etil-fenil	
1.113.	H	CN	3-etil-fenil	
1.114.	H	CN	4-etil-fenil	
1.115.	H	CN	3,5-dietil-fenil	
1.116.	H	CN	2-n-propil-fenil	
1.117.	H	CN	3-n-propil-fenil	
1.118.	H	CN	4-n-propil-fenil	
1.119.	H	CN	2-izopropil-fenil	
1.120.	H	CN	3-izopropil-fenil	
1.121.	H	CN	4-izopropil-fenil	
1.122.	H	CN	2,4-diizopropil-fenil	
1.123.	H	CN	3,5-diizopropil-fenil	
1.124.	H	CN	4-n-butil-fenil	
1.125.	H	CN	4-szek-butil-fenil	
1.126.	H	CN	4-itobutil-fenil	
1.127.	H	CN	4-terc-butil-fenil	
1.128.	H	CN	3-terc-butil-fenil	
1.129.	H	CN	2-terc-butil-fenil	
1.130.	H	CN	2,4-di(terc-butil)-fenil	
1.131.	H	CN	3,5-di(terc-butil)-fenil	
1.134.	H	CN	2-metil-4-terc-butil-fenil	
1.135.	H	CN	2-metil-6-terc-butil-fenil	
1.136.	H	CN	2-metil-4-izopropil-fenil	
1.140.	H	CN	2-metil-4-fenoxi-fenil	
1.142.	H	CN	2-metil-3-klór-fenil	
1.143.	H	CN	2-metil-4-klór-fenil	
1.144.	H	CN	2-metil-5-klór-fenil	
1.145.	H	CN	2-metil-6-klór-fenil	
1.146.	H	CN	2-metil-4-fluor-fenil	
1.147.	H	CN	2-metil-3-bróm-fenil	
1.148.	H	CN	2-metil-4-bróm-fenil	
1.250.	H	CN	2-fenoxi-fenil	
1.251.	H	CN	3-fenoxi-fenil	
1.252.	H	CN	4-fenoxi-fenil	
1.350.	H	CO ₂ Me	fenil	
1.351.	H	CO ₂ Me	2-fluor-fenil	
1.352.	H	CO ₂ Me	3-fluor-fenil	
1.353.	H	CO ₂ Me	4-fluor-fenil	
1.354.	H	CO ₂ Me	2-klór-fenil	
1.355.	H	CO ₂ Me	3-klór-fenil	
1.356.	H	CO ₂ Me	4-klór-fenil	

Szám	R ¹	R ²	R ³	Fizikai jellemzők
1.357.	H	CO ₂ Me	2-tolil	$\delta(\text{CH}_2) = 4,95$
1.358.	H	CO ₂ Me	3-tolil	
1.359.	H	CO ₂ Me	4-tolil	
1.369.	H	P(O)(Ome) ₂	fenil	
1.370.	H	P(O)(Ome) ₂	2-fluor-fenil	107 °C
1.371.	H	P(O)(Ome) ₂	3-fluor-fenil	
1.372.	H	P(O)(Ome) ₂	4-fluor-fenil	
1.373.	H	P(O)(Ome) ₂	2-klór-fenil	
1.374.	H	P(O)(Ome) ₂	3-klór-fenil	
1.375.	H	P(O)(Ome) ₂	4-klór-fenil	
1.376.	H	P(O)(Ome) ₂	2-tolil	
1.377.	H	P(O)(Ome) ₂	3-tolil	
1.378.	H	P(O)(Ome) ₂	4-tolil	
1.379.	CH ₃	CN	fenil	
1404.	H.	CO ₂ Me	2-bróm-fenil	97–102 °C

Szám		Fizikai jellemzők	Szám		Fizikai jellemzők
1.384.		$\delta(\text{CH}_2) = 5,10$ 25	1.390		$\delta(\text{CH}_2) = 5,11$
1.385.		$\delta(\text{CH}_2) = 5,06$ 30	1.391.		$\delta(\text{CH}_2) = 4,92$
1.386		$\delta(\text{CH}_2) = 5,10$	1.402.		154–155 °C
1.387		146–148 °C 35	1.403.		149–150 °C
1.389.		115–118 °C 40			

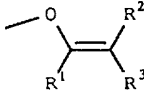
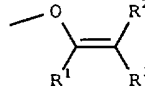
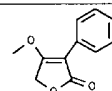
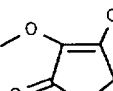
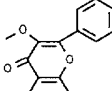
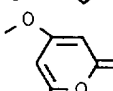
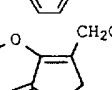
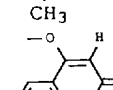
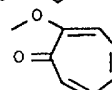
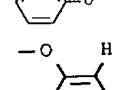
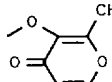
2. táblázat

(I) általános képlet; A metoxi-imino-csoport és B metoxicsoport.

Szám	R ¹	R ²	R ₃	Fizikai jellemzők
2.51.	H	CN	fenil	E/Z $\delta(\text{CH}_2) = 5,04$ ill. 5,06
2.52.	H	CN	2-fluor-fenil	107–108 °C
2.53.	H	CN	3-fluor-fenil	97–98 °C
2.54.	H	CN	4-fluor-fenil	128–131 °C
2.55.	H	CN	pentafluor-fenil	
2.56.	H	CN	2-klór-fenil	E/Z $\delta(\text{CH}_2) = 4,90$ ill. 5,00
2.57.	H	CN	3-klór-fenil	E/Z $\delta(\text{CH}_2) = 5,02$ ill. 5,05
2.58.	H	CN	4-klór-fenil	$\delta(\text{CH}_2) = 5,02$ ill. 5,03
2.59.	H	CN	pentaklór-fenil	
2.60.	H	CN	2,3-diklór-fenil	
2.61.	H	CN	2,4-diklór-fenil	E/Z $\delta(\text{CH}_2) = 4,93$ ill. 5,03
2.62.	H	CN	2,5-diklór-fenil	
2.63.	H	CN	2,6-diklór-fenil	
2.64.	H	CN	3,4-diklór-fenil	121–122 °C

Szám	R ¹	R ²	R ₃	Fizikai jellemzők
2.65.	H	CN	3,5-diklór-fenil	100–102 °C
2.66.	H	CN	2,3,4-triklór-fenil	
2.67.	H	CN	2,3,5-triklór-fenil	
2.68.	H	CN	2,3,6-triklór-fenil	
2.69.	H	CN	2,4,5-triklór-fenil	
2.70.	H	CN	2,4,6-triklór-fenil	
2.71.	H	CN	3,4,5-triklór-fenil	
2.72.	H	CN	2,3,4,6-tetraklór-fenil	
2.73.	H	CN	2,3,5,6-tetraklór-fenil	
2.74.	H	CN	2-bróm-fenil	
2.75.	H	CN	3-bróm-fenil	E/Z δ(CH ₂) = 4,94 ill. 5,04
2.76.	H	CN	4-bróm-fenil	
2.77.	H	CN	2,4-dibróm-fenil	
2.78.	H	CN	3-bróm-4-fluor-fenil	
2.79.	H	CN	3-bróm-4-metoxi-fenil	
2.80.	H	CN	2-jód-fenil	
2.81.	H	CN	3-jód-fenil	
2.82.	H	CN	4-jód-fenil	
2.83.	H	CN	2-klór-4-fluor-fenil	
2.84.	H	CN	2-klór-5-fluor-fenil	106–107 °C 129–130 °C 93–95 °C
2.85.	H	CN	2 klór-6-fluor-fenil	
2.86.	H	CN	2-klór-4-bróm-fenil	
2.87.	H	CN	2-bróm-4-klór-fenil	
2.88.	H	CN	2-bróm-4-fluor-fenil	
2.89.	H	CN	3-bróm-4-fluor-fenil	
2.90.	H	CN	3-klór-4-fluor-fenil	
2.91.	H	CN	3-fluor-4-klór-fenil	
2.98.	H	CN	2-metil-fenil	
2.99.	H	CN	3-metil-fenil	
2.100.	H	CN	4-metil-fenil	
2.101.	H	CN	2,4-dimetil-fenil	
2.102.	H	CN	2,6-dimetil-fenil	
2.103.	H	CN	3,4-dimetil-fenil	
2.104.	H	CN	3,5-dimetil-fenil	
2.105.	H	CN	2,3,4-trimetil-fenil	
2.106.	H	CN	2,3,5-trimetil-fenil	
2.107.	H	CN	2,3,6-trimetil-fenil	
2.108.	H	CN	2,4,5-trimetil-fenil	
2.109.	H	CN	2,4,6-trimetil-fenil	
2.110.	H	CN	3,4,5-trimetil-fenil	
2.111.	H	CN	pentametil-fenil	
2.112.	H	CN	2-etil-fenil	
2.113.	H	CN	3-etil-fenil	
2.114.	H	CN	4-etil-fenil	
2.115.	H	CN	3,5-dietil-fenil	
2.116.	H	CN	2-n-propil-fenil	
2.117.	H	CN	3-n-propil-fenil	
2.118.	H	CN	4-n-propil-fenil	
2.119.	H	CN	2-izopropil-fenil	
2.120.	H	CN	3-izopropil-fenil	
2.121.	H	CN	4-izopropil-fenil	
2.122.	H	CN	2,4-diizopropil-fenil	
2.123.	H	CN	3,5-diizopropil-fenil	
2.124.	H	CN	4-n-butil-fenil	
2.125.	H	CN	4-szek-butil-fenil	
2.126.	H	CN	4-izobutil-fenil	
2.127.	H	CN	4-terc-butil-fenil	
2.128.	H	CN	3-terc-butil-fenil	

Szám R ¹	R ²	R ₃	Fizikai jellemzők
2.129. H	CN	2-terc-butil-fenil	
2.130. H	CN	2,4-di(terc-butil)-fenil	
2.131. H	CN	3,5-di(terc-butil)-fenil	
2.134. H	CN	2-metil-4-terc-butil-fenil	
2.135. H	CN	2-metil-6-(terc-butil)-fenil	
2.136. H	CN	2-metil-4-izopropil-fenil	
2.142. H	CN	2-metil-3-klór-fenil	
2.143. H	CN	2-metil-4-klór-fenil	
2.144. H	CN	2-metil-5-klór-fenil	
2.145. H	CN	2-metil-6-klór-fenil	
2.146. H	CN	2-metil-4-fluor-fenil	
2.147. H	CN	2-metil-3-bróm-fenil	
2.148. H	CN	2-metil-4-bróm-fenil	
2.250. H	CN	2-fenoxi-fenil	
2.251. H	CN	3-fenoxi-fenil	96–97 °C
2.252. H	CN	4-fenoxi-fenil	
2.350. H	CO ₂ Me	fenil	124–128 °C
2.351. H	CO ₂ Me	2-fluor-fenil	
2.352. H	CO ₂ Me	3-fluor-fenil	
2.353. H	CO ₂ Me	4-fluor-fenil	
2.354. H	CO ₂ Me	2-klór-fenil	δ(CH ₂) = 4,90
2.355. H	CO ₂ Me	3-klór-fenil	
2.356. H	CO ₂ Me	4-klór-fenil	
2.357. H	CO ₂ Me	2-tolil	
2.358. H	CO ₂ Me	3-tolil	δ(CH ₂) = 4,87
2.359. H	CO ₂ Me	4-tolil	
2.369. H	P(O)(Ome) ₂	fenil	
2.370. H	P(O)(Ome) ₂	2-fluor-fenil	
2.371. H	P(O)(Ome) ₂	3-fluor-fenil	
2.372. H	P(O)(Ome) ₂	4-fluor-fenil	
2.373. H	P(O)(Ome) ₂	2-klór-fenil	
2.374. H	P(O)(Ome) ₂	3-klór-fenil	
2.375. H	P(O)(Ome) ₂	4-klór-fenil	
2.376. H	P(O)(Ome) ₂	2-tolil	
2.377. H	P(O)(Ome) ₂	3-tolil	135–137 °C
2.378. H	P(O)(Ome) ₂	4-tolil	
2.379. CH ₃	CN	fenil	δ(CH ₂) = 5,00
2.404. H	CO ₂ Me	2-bróm-fenil	92–93 °C

Szám		Fizikai jellemzők	Szám		Fizikai jellemzők	
2.384.		146–152 °C	45	2.390.		100–101 °C
2.385.		122–123 °C	50	2.391.		$\delta(\text{CH}_2) = 4,91$
2.386.		52–54 °C	55	2.402.		161–162 °C
2.387.		151–155 °C	2.403.		171–172 °C	
2.389.		87–89 °C	60			

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

A találmány szerinti fungicid hatású vegyületeket hatóanyagaként tartalmazó készítményeket például közvetlenül permetezhető oldatok, porok, szuszpenziók, magas százalékos tartalmú vizes, olajos vagy más szuszpenziók vagy diszperziók, emulziók, olajdiszperziók, paszták, porozó-, szórószerek vagy granulátumok alakjában használhatjuk fel permetezéssel, porlasztással, porozással, szórással vagy locsolással. Az alkalmazás formája a felhasználás céljához igazodik; a készítményeknek minden esetben a hatóanyagok lehető legegyszerűsebb eloszlását kell biztosítani.

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

A készítményeket ismert módon állítjuk elő, például a hatóanyagnak oldószerrel és/vagy hordozó anyaggal való hígításával, a készítményhez kívánt 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 ciklohexanon), aminok (például az etanol-amin), a dimetil-formamid és a víz; hordozó anyagok, így a természetes közetlisztek (például a kaolin, agyag, talkum, kréta) és a szintetikus köporok (például a nagyon diszperz kovasav, a szilikátok); emulgeálószerrel, így a nemionos és az anionos emulgeálószerrel (például a poli(oxi-etilén)-zsírsavak, az alkil- és aril-szulfonátok) és diszpergálószerrel, így a lignin-szulfid-szennylúgok és a metil-cellulóz.

Felületaktív anyagokként szerepelhetnek az aromás szulfonsavak, például a lignin-, fenol-, naftalin- és dibutil-naftalinszulfonsav valamint a zsírsavak alkálifém-, alkáliföldfém- és ammóniumsói, az alkil- és alkil-aril-szulfonátok, az alkil-, lauril-éter- és zsírsav-szulfátok, a szulfátzott hexa-, hepta- és oktadekanolok sói, a zsírsav-glikol-éterek sói, a szulfonált naftalin- és származékainak formaldehiddal képzett kondenzációs termékei, a naftalin- és naftalinszulfonsavaknak fenollal és formaldehiddal képzett kondenzációs termékei, a poli(oxi-etilén)-oktil-fenol-éterek, etoxilezett izooktil-, oktil- vagy nonil-fenol, az alkil-fenil- és a tributil-fenil-poliglikol-éterek, alkil-aril-poliéter-alkoholok, az izotridecyl-alkohol, a zsírsav-alkoholoknak az etilén-oxiddal képzett kondenzációs termékei, etoxilezett ricinusolaj, a poli(oxi-etilén)- és a poli(oxi-propilén)-alkil-éterek, a lauril-alkohol-poliglikol-éter-acetát, a szorbítészter, lignin-szulfid-szennylúgok vagy a metil-cellulóz.

Porokat, szóró- és porozószereket a hatóanyagnak szilárd hordozóanyaggal való összekeverésével vagy összeöröklésével állíthatunk elő.

Granulátumokat, például bevont, impregnált és homogén granulátumokat a hatóanyagnak szilárd hordozóanyagon való megkötésével állíthatunk elő. Szilárd hor-

dozóanyagok az ásványi termékek, így a szilikátok, kavasavak, kavasav-gél, szilikátok, talkum, kaolin, mészkő, mész, kréta, bólus, lösz, agyag, dolomit, diatomaföld, a kalcium- és magnézium-szulfát. Magnézium-oxid, örlött műanyagok, műtrágyák, így az ammónium-szulfát, -foszfát és -nitrát, a karbamid és a növényi termékek, így a gabonaliszt, fahéj-, fa- és csonthéjörlemények, a cellulózpor és egyéb szilárd hordozóanyagok.

Példák a találmány szerinti készítményekre:

I. példa

90 tömegrész 1.52 sz. hatóanyagnak 10 tömegrész N-metil- α -pirrolidonnal képzett oldata, amely a legfinomabb cseppekre elosztatva alkalmazható.

II. példa

20 tömegrész 1.56 sz. hatóanyagból, 80 tömegrész xiloból, 8–10 mól etilén-oxidnak és 1 mól olajsav-N-monoetanol-amidnak 10 tömegrésznyi reakciótermékéből, 5 tömegrész dodecyl-benzolszulfonsav-kalciumsóból és 40 mól etilén-oxidnak és 1 mól ricinusolajnak 5 tömegrésznyi reakciótermékéből álló elegy, amit vízben finoman elosztatva vizes diszperziót nyerünk.

III. példa

20 tömegrész 1.98 sz. hatóanyagból, 40 tömegrész ciklohexanonból, 30 tömegrész izobutanolból és 40 mól etilén-oxidnak és 1 mól ricinusolajnak 20 tömegrésznyi reakciótermékéből álló vizes diszperzió.

IV. példa

20 tömegrész 1.100 sz. hatóanyagból, 25 tömegrész ciklohexanolból, 65 tömegrész 210–280 °C forrástartományú ásványolajfrakcióból és 40 mól etilén-oxidnak és 1 mól ricinusolajnak 10 tömegrésznyi reakciótermékéből álló vizes diszperzió.

V. példa

80 tömegrész 2.52 sz. hatóanyagnak, 3 tömegrész diizobutil-naftalin- α -szulfonsav-nátriumsónak, 10 tömegrész ligninszulfonsav-nátriumsónak (szulfid-szennylúgból) és 7 tömegrész porított kavasav-gélnek kalapácsos malomban összeöröklött elegye, amit vízben finoman elosztatva permetlét nyerünk.

VI. példa

3 tömegrész 2.100 sz. hatóanyag és 97 tömegrész finomszemcsés kaolin keveréke, ami 3 %-os hatóanyag-tartalmú porozószer.

VII. példa

30 tömegrész 1.52 sz. hatóanyagból és 92 tömegrész porított kavasav-gél felületére porlasztott 8 tömegrész paraffinolajból álló keverék, ami a hatóanyagnak jó tapadóképességet biztosít.

VIII. példa

40 tömegrész 1.56 sz. hatóanyagból, 10 tömegrész fenolszulfonsav/karbamid/formaldehid kondenzátum nátriumsóból, 2 tömegrész kavasav-gélből és 48 tömegrész vízből álló, vízzel továbbhígítható, stabil vizes diszperzió.

IX. példa

20 tömegrész 1.98 sz. hatóanyagból, 2 tömegrész dodecyl-benzolszulfonsav-kalciumsóból, 8 tömegrész zsírsav-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 széles spektruma, főleg a tömlős gombák (Ascomycetes) és a bazidiomos gombák (Basidiomycetes) osztályába tartozó fitopatogén gombák széles spektruma elleni jó hatásukkal. Ezek részben szisztematikus hatásúak, és levél- illetve talajfungicid szerek hatóanyagaként alkalmazhatók.

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

A találmány szerinti 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 növények vagy magjaik gombaferőzöttsége előtt vagy után is.

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

Erysiphe graminis, gabonán
Erysiphe cichoracearum és Sphaerotheca fuliginea, tökféléken
Podosphaera leucotricha, almán
Uncinula necator, szőlőn
Puccinia-fajok, gabonán
Rhizoctonia-fajok, gyapoton és a gyepen
Ustilago-fajok, gabonán és cukornádon
Venturia inaequalis, almán
Helminthosporium-fajok, gabonán
Septoria nodorum, búzán
Botrytis cinerea, szőlőn és szőlőn
Cercospora arachidicola, földi mogorón
Pseudocercospora herpotrichoides, búzán és árpnál
Pyricularia oryzae, rizsen
Phytophthora infestans, burgonyán és paradicsomon
Fusarium- és Verticillium-fajok, különböző növényeken
Plasmopara viticola, szőlőn
Alternaria-fajok, zöldségen és gyümölcsön

A találmány szerinti vegyületeket az anyagvédelemben (favédelemben) is felhasználhatjuk, például a Paecilomyces variotii ellen.

- A gombaölő készítmények hatóanyagtartalma általában 0,1–95, előnyösen 0,5–90 tömegszázalék.
- A felhasznált mennyiség a kívánt hatás fajtájától függően 0,02 és 3 kg hatóanyag/ha közötti érték.
- A vetőmagkezeléshez általában 0,001–50, előnyösen 0,01–10 g hatóanyag/kg vetőmag szükséges.

A találmány szerinti vegyületeket, mint fungicid hatóanyagokat a növényvédőszeresekben más hatóanyagokkal, például gyomirtókkal, rovarölőkkel, növényi fejlődést szabályozókkal, más gombaölőkkel, vagy akár műtrágyákkal is össze lehet keverni.

A találmány szerinti vegyületeket más fungicid hatóanyagokkal összekeverve sok esetben kiszélesedik a fungicid hatásspektrum.

Hatástani példák

A hatástani kísérletekhez összehasonlító hatóanyagként az ismert A hatóanyagot, azaz 2-/2-(fenoxi-metil)-fenil/-3-metoxi-akrilsav-metilésztert (lásd EP 178 826) és a szintén ismert B hatóanyagot, azaz 2-/2-(fenoxi-metil)-fenil/-glioxilsav-metilészter-0-metil-oximétert (lásd EP 253 213) használtuk.

Szőlőperonoszpóra elleni hatás

Cserépben nevelt, „Müller Thurgau” fajtájú szőlő leveleit olyan vizes permetlével permeteztük be, amelynek szárazanyagtartalma 80 t% hatóanyagból és 20 t% emulgeálószerből állt. Hogy a hatóanyagok hatástartamát megítélhessük, a kísérleti növényeket 8 napra üvegházba állítottuk, a permetlének a növényekre való rászáradása után. Csak ezután fertőztük meg a leveleket a Plasmopara viticola (szőlőperonoszpóra) spóráiból készült vizes szubszenzióval. Ezután a kísérleti növényeket előbb 48 órára 24 °C-os, vízgőzzel telített levegőjű kamrába, majd 5 napra 20–30 °C-os üvegházba állítottuk. Majd a spóratokok felszakadásának meggyorsítása céljából a kísérleti növényeket még 16 órára nedves levegőjű kamrába állítottuk. Végül kiértékeljük a gombafertőzöttség mértékét a levelek fonák oldalán.

Az eredmények azt mutatták, hogy a 1.52, 1.56, 1.98, 1.100, .52 és 2.100 sz. hatóanyagokat 15 ppm koncentrációban tartalmazó permetleveleknek jobb fungicid hatása van (95%), mint az ismert A (30%) és B (65%) összehasonlító hatóanyagot tartalmazóknak.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,1–95 tömeg% (I) általános képletű benzil-enol-éter-származékot – a képletben

A jelentése (1–4 szénatomos alkoxi)-metilén- vagy

1–4 szénatomos alkoxi-imino-csoport;

B jelentése 1–4 szénatomos alkoxics csoport;

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R² jelentése cianocsoport vagy –COOR⁴ vagy –PO(OR⁴)₂ általános képletű csoport, amelyekben R⁴ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R³ jelentése fenilcsoport, amely adott esetben halogénatommal, 1–4 szénatomos alkil- vagy fenoxics csoporttal szubsztituált; vagy

R¹ és R³ együtt egy olyan, R² helyen R^{2a} vagy R^{2b} szubsztituens hordozó karbociklusos vagy heterociklusos gyűrűt képezhet, amely egy benzolgyűrűvel lehet anellált, így ebben az esetben a megfelelő (I) általános képletű vegyület (C), (D), (E), (F) vagy (G) általános képletű, ahol a (b) jelű szimbólum az (I) általános képletű vegyület (a) általános képletű részét jelenti, és ezekben az általános képletekben

X jelentése oxigénatom, metilén-csoport vagy –NR⁴ általános képletű csoport, amelyben R⁴ a fenti jelentésű,

- Y jelentése $-(CH^2)_n-$ általános képletű csoport, amelyben n értéke 0, 1 vagy 2, vagy $=C(CH_3)-$ képletű csoport,
Z jelentése etilén- vagy butadienilén-csoport,
R^{2a} jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomos alkil- vagy fenilcsoport és
R^{2b} jelentése hidrogénatom Z butadienilén-csoport jelentése esetén, és metil- vagy etil-csoport Z etilén-csoport jelentése esetén –

tartalmaz a szokásos segédanyagokkal együtt.

2. Eljárás (I) általános képletű benzil-enoléter-származékok – a képletben A, B, R¹, R² és R³ jelentése az 1. igénypontban megadott – előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (6) általános képletű benzil-származékot – a képletben A és B a fenti jelentésűek, és L lehasadó csoport – egy (16a) általános képletű enollal – a képletben R¹, R² és R³ a fenti jelentésűek – reagáltatunk.

