

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

206 247 B

(21) A bejelentés száma: 3906/89
(22) A bejelentés napja: 1989. 07. 28.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 35 25 841 1988. 07. 29. DE

(51) Int. Cl.⁵

A 01 N 43/50

A 01 N 43/653

C 07 D 405/06

C 07 D 249/08

C 07 D 233/58

(40) A közzététel napja: 1990. 03. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1992. 10. 28. SZKV 92/10

(72) Feltalálók:

dr. Seele, Rainer, Fussgönheim (DE)
dr. Kober, Reiner, Fussgönheim (DE)
dr. Götz, Norbert, Worms (DE)
dr. Ammermann, Eberhard, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. Lorenz, Gisela, Neustadt (DE)

(73) Szabadalmaz:

BASF AG., Ludwigshafen/Rhein (DE)

(54) **Hatóanyagként 1-halogén-1-azolil-propén- vagy
azolil-halogén-metil-oxirán-származékot tartalmazó gombaölő készítmény,
eljárás a hatóanyagok előállítására és a készítmény alkalmazására**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű, új 1-halogén-1-azolil-propén-, illetve azolil-halogén-metil-oxirán-származékok előállítására, valamint az ezeket a vegyületeket hatóanyagként tartalmazó gombaölő készítmények és eljárás a készítmények alkalmazására.

Az (I) általános képletben

R¹ egy halogénatommal adott esetben szubsztituált fenilcsoportot,

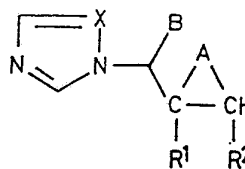
R₂ egy vagy két halogénatommal vagy trifluor-metilcsoporttal vagy egy 1-4 szénatomos alkoxi-csoporttal adott esetben szubsztituált fenilcsoportot,

A oxigénatomot vagy szén-szén kötést,

B fluor-, klór- vagy brómatomot, és

X metilcsoportot vagy nitrogénatomot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületek főleg a tömlősgombák (Ascomycetes) és a bazídiumos gombák (Basidiomycetes) osztályába tartozó kártevő gombák ellen alkalmasak.



(I)

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű, új 1-halogén-1-azolil-propén-, illetve azolil-halogén-metil-oxirán-származékok előállítására, valamint az ezeket a vegyületeket hatóanyagként tartalmazó gombaölő készítmények, és eljárás alkalmazásukra.

Ismert, hogy a triazolil-metil-oxirán-származékok, például a 2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-2-fenil-3-(4-klór-fenil)-oxirán vagy a 2-(imidazol-1-il-metil)-2-fenil-3-(4-klór-fenil)-oxirán gombaölő készítmények hatóanyagként szerepelnek (lásd DE-A 3 218 130). Ezek fungicid hatása azonban nem kielégítő.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű, új 1-halogén-1-azolil-propén- és azolil-halogén-metil-oxirán-származékoknak, valamint növényélettanilag elfogadható savaddíciós sóiknak jobb fungicid hatásuk van, mint az ismert, hasonló kémiai szerkezetű azolvegyületeknek.

Az (I) általános képletben

R^1 egy halogénatommal adott esetben szubsztituált fenilcsoportot,

R^2 egy vagy két halogénatommal vagy trifluor-metilcsoporttal vagy egy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal adott esetben szubsztituált fenilcsoportot,

A oxigénatomot vagy szén-szén kötést,

B fluor-, klór- vagy brómatomot, és

X metilcsoportot vagy nitrogénatomot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületeknek aszimmetrikus szénatomjai vannak, így ezek a vegyületek enantiomereként és diasztereomereként szerepelhetnek. A találmány szerinti vegyületek diasztereomerjeinek elegyeit a szokásos módon, például különböző oldhatóságuk alapján vagy oszlopkromatográfiával választjuk szét és különíthetjük el tiszta formában. A találmány szerinti vegyületek racemátjainak szétválasztását ismert módszerekkel végezhetjük el, például optikailag aktív savval való sóképzéssel, az így nyert diasztereomer sók elválasztásával és a kapott enantiomereknek bázissal való felszabadításával. Fungicid hatóanyagokként mind az egységes diasztereomereket, illetve enantiomereket, mind pedig a szintézis során keletkezett elegyeket használhatjuk.

A savaddíciós sók lehetnek például kloridok, bromidok, szulfátok, nitrátok, foszfátok, oxalátok vagy dodecil-benzolszulfonátok. A sók hatása a kationtól és nem az aniontól függ. A savaddíciós sókat úgy állítjuk elő, hogy az (I) általános képletű imidazolil-metil-oxirán-származékokat savakkal reagáltatjuk.

Olyan (I) általános képletű vegyületeket, amelyek képletében A oxigénatomot és B fluor-, klór- vagy brómatomot jelent, például úgy állíthatjuk elő, hogy (II) általános képletű vegyületet – a képletben R^1 és R^2 a fenti jelentésű – (III) általános képletű vegyülettel – a képletben X a fenti jelentésű és Me hidrogén-, fématomot vagy trimetil-szililcsoportot jelent – reagáltatunk, tionil-halogenid jelenlétében.

A reakciót adott esetben oldó- vagy hígítószerben hajtjuk végre, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten. Előnyös oldó- és hígítószer a nitrilek, így az acetónitril vagy a propionitril, az éterek, így a tetrahidrofur-

rán, dietil-éter, dimetoxi-etán, dioxán vagy a diizopropil-éter és főleg a szénhidrogének és a klórozott szénhidrogének, így a pentán, hexán, toluol, diklór-metán, kloroform, széntetraklorid, diklór-etán vagy ezek megfelelő elegyei.

A (II) általános képletű, új kiindulási vegyületeket például a (IV) általános képletű megfelelő olefinvegyületek – a képletben R^1 és R^2 a fenti jelentésű – epoxidálásával állítjuk elő, a reakcióban a (IV) általános képletű vegyületeket peroxi-karbonsavakkal, így perbenzoesavval, 3-klór-perbenzoesavval, 4-nitro-perbenzoesavval, monoperftálsavval, perecetsavval, perpropionsavval, permaleinsavval, monoperborostyánkősavval, perpelargonsavval vagy trifluor-perecetsavval oxidáljuk, közömbös oldószerben, előnyösen klórozott szénhidrogénekben, például diklór-metánban, kloroformban, széntetrakloridban, diklór-etánban vagy adott esetben akár ecetsavban, etil-acetátban, acetonban vagy dimetil-formamidban is, adott esetben puffer, így nátrium-acetát, nátrium-karbonát, dinátrium-hidrogén-foszfát vagy Triton B jelenlétében. A reakciót $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten hajtjuk végre, és adott esetben például jódval, nátrium-volframáttal vagy fénnel katalizáljuk. A reakcióhoz alkalmas oxidálószer a hidrogén-peroxid (körülbelül 30%-os) alkalikus oldata is, metanolban, etanolban, acetonban vagy acetónitrilben, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő hőmérsékleten, valamint az alkil-hidroperoxidok, például a terc-butilhidroperoxid, katalizátor, például nátrium-volframát, pervolfrámsav, molibdén-hexakarbonil vagy vanadil-acetil-acetonát jelenlétében. A felsorolt oxidálószernek egy részét a reakcióban in situ is előállíthatjuk.

Olyan (I) általános képletű vegyületeket, amelyek képletében A szén-szén kötést jelent, például úgy állíthatunk elő, hogy (IV) általános képletű vegyületet – a képletben R^1 és R^2 a fenti jelentésű – (III) általános képletű vegyülettel – a képletben X és Me a fenti jelentésű – reagáltatunk, tionil-halogenid jelenlétében.

A reakciót adott esetben oldó- vagy hígítószerben hajtjuk végre, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten. Előnyös oldó- és hígítószer a nitrilek, így az acetónitril vagy a propionitril, az éterek, így a tetrahidrofurán, dietil-éter, dimetoxi-etán, dioxán vagy diizopropil-éter és főleg a szénhidrogének és a klórozott szénhidrogének, így a pentán, hexán, toluol, diklór-metán, kloroform, széntetraklorid, diklór-etán vagy ezek megfelelő elegyei.

A (IV) általános képletű vegyületeket az aldehid-szintéziseknél általánosan ismert eljárásoknak megfelelően állíthatjuk elő (Houben-Weyl-Müller: „Methoden der organischen Chemie”, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983, E3 kötet).

Példák a kiindulási vegyületek előállítására:

A példa

E/Z-2-(4-Fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-propenál

35 g 2-klór-benzaldehidnek 300 ml metanollal készült oldatához adjuk 4,2 g nátrium-hidroxidnak 30 ml vízzel készült oldatát. A reakcióelegyet $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtjük, majd a reakcióelegyhez gyorsan hozzáadunk 36 g

4-fluor-fenil-acetaldehidet, mire a oldat hőmérséklete 30–40 °C-ra emelkedik. Ezután a reakcióelegyet 40 °C-on 10 óra hosszat keverjük, és a lehűtött reakcióelegyből kivált kristályokat kiszűrjük.

B példa

cisz-2-Formil-2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-oxirán

78,2 g E-2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-propenált 300 ml metanolban oldunk, és az oldathoz 1 ml koncentrált nátrium-hidroxid oldatot adunk. A reakcióelegyet 0 °C-on keverjük, és eközben a reakcióelegybe lassan becsepegtetünk 20,5 g (körülbelül 50%-os) hidrogén-peroxidot úgy, hogy a reakcióelegy hőmérséklete 30 °C fölé ne emelkedjék. A reakcióelegyet ezután szobahőmérsékleten (20 °C) még hat óra hosszat keverjük, a reakcióelegyhez 100 ml vizet adunk, és az így keletkezett emulziót metil-terc-butil-éterrel kirázzuk. Az elválasztott szerves fázist nátrium-szulfáttal megszáritva és bepárolva 52,5 g cím szerinti vegyületet nyerünk (kitermelés: 63%).

Példák az (I) általános képletű vegyületek előállítására:

1. példa

1'RS-cisz-2-[1-(1,2,4-Triazol-1-il)-1-klór-metil]-2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-oxirán

29,7 g triazolnak 150 ml diklór-metánnal készült oldatához 0 °C-on, nitrogén védőgáz alatt hozzáadunk 12,8 g tionil-kloridot. Ezután a reakcióelegyet szobahőmérsékleten még fél óra hosszat keverjük, majd a reakcióelegyhez hozzáadunk 20 g *cisz-2-formil-2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-oxirán*t. Ezután a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 12–15 óra hosszat keverjük, majd a reakcióelegyhez hozzáadunk 100 ml vizet, és a szerves fázist elválasztjuk. A visszamaradt vizes fázist diklór-metánnal kétszer kirázzuk, és az egyesített szerves fázist telített nátrium-hidrogén-karbonát oldattal kétszer mossuk. Az elkülönített szerves fázist nátrium-szulfáttal megszáritva és bepárolva 2 : 1 arányú diasztereomerelegyként 23,7 g cím szerinti vegyületet nyerünk (kitermelés: 85%). A többszörösen képződött A diasztereomer 5,8 grammját metil-terc-butil-éterből nyerjük (1. számú hatóanyag).

Olvadáspontja: 152–156 °C.

2. példa

E-1-Klór-1-(1,2,4-triazol-1-il)-2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-prop-2-én

63,1 g triazolnak 250 ml diklór-metánnal készült oldatához 0 °C-on, nitrogén védőgáz alatt hozzáadunk 27,2 g tionil-kloridot. Ezután a reakcióelegyet szobahőmérsékleten még fél óra hosszat keverjük, majd a reakcióelegyhez hozzáadunk 40 g E-2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-propenált. Ezután a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 12–15 óra hosszat keverjük, majd a reakcióelegyhez hozzáadunk 100 ml vizet, és a szerves fázist elválasztjuk. A visszamaradt vizes fázist diklór-metánnal kétszer kirázzuk, és az egyesített szerves fázist telített nátrium-hidrogén-karbonát oldattal kétszer mossuk. Az egyesített szerves fázist nátrium-szulfáttal megszáritjuk, bepároljuk, és a bepárlási maradékot Kiesegel tölteten kromatográfiásan tisztítva (eluálószer: etil-acetát/n-hexán = 9 : 1) 21,7 g cím szerinti vegyületet nyerünk (1a számú hatóanyag). (Kitermelés: 41%)

3. példa

1'RS-cisz-2-[1-(1,2,4-Triazol-1-il)-1-bróm-metil]-2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-oxirán

14,9 g triazolnak 75 ml diklór-metánnal készült oldatához 0 °C-on, nitrogén védőgáz alatt hozzáadunk 11,2 g tionil-bromidot. Ezután a reakcióelegyet szobahőmérsékleten még fél óra hosszat keverjük, majd a reakcióelegyhez hozzáadunk 10 g *cisz-2-formil-2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-oxirán*t. Ezután a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 12–15 óra hosszat keverjük, majd a reakcióelegyhez hozzáadunk 100 ml vizet, és a szerves fázist elválasztjuk. A visszamaradt vizes fázist diklór-metánnal kétszer kirázzuk, és az egyesített szerves fázist telített nátrium-hidrogén-karbonát oldattal kétszer mossuk. Az elkülönített szerves fázist nátrium-szulfáttal megszáritva és bepárolva 2 : 1 arányú diasztereomerelegyként 10,5 g cím szerinti vegyületet nyerünk (kitermelés: 72%). A többszörösen képződött A diasztereomer 3,5 grammját metil-terc-butil-éterből nyerjük (3. számú hatóanyag).

Olvadáspontja: 151–155 °C.

Az 1. és 3. példával analóg módon állíthatjuk elő az 1. táblázatban felsorolt vegyületeket.

A 2. példával analóg módon állíthatjuk elő a 2. táblázatban felsorolt vegyületeket.

1. táblázat

(I) általános képletű vegyületek, a képletben A oxigénatomot jelent

Szám	R ¹	R ²	B	X	Op/IR	Megjegyzés
1	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N	152–156 °C	Enantiomerelegy
2	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	CH	144–152 °C	1 : 1-Diasztereomerelegy
3	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	N	151–155 °C	Enantiomerelegy
4	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	CH		
5	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	F	N		
6	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	F	CH		
7	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	F	N		

Szám	R ¹	R ²	B	X	Op./IR	Megjegyzés
8	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
9	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	CH		
10	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	N		
11	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	F	N		
12	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	N		
13	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br	N		
14	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	F	N		
15	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Cl	N		
16	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Br	N		
17	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	F	N		
18	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	N	126–127 °C	Enantiomerelegy
19	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Br	N		
20	4-F-C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	N		
21	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	F	N		
22	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Cl	N		
23	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Br	N		
24	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Cl	N		
25	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	N	gyanta	1 : 1-Diasztereomerelegy
26	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	CH	118–123 °C	1 : 1-Diasztereomerelegy
27	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	F	N		
28	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	N	118–124 °C	Enantiomerelegy
29	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Br	N		
38	C ₃ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
39	C ₃ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	CH		
40	C ₃ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N	136–138 °C	Enantiomerelegy
41	C ₃ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	CH	167–172	E : 1-Diasztereomerelegy
42	C ₃ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	N		
43	C ₃ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	CH		
44	C ₃ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	N		
45	C ₃ H ₅	2-F-C ₆ H ₄	Cl	N		
46	C ₃ H ₅	4-F-C ₆ H ₄	Cl	N		
47	C ₃ H ₅	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Br	N		
48	C ₃ H ₅	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	N		
49	C ₃ H ₅	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	N		
51	2-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
52	2-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
53	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
54	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	N		
55	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
56	4-Cl-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Cl	N		
57	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Cl	N		
58	4-Cl-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	N		
61	4-Br-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
74	4-F-C ₆ H ₉	3-F-C ₆ H ₄	Cl	N	gyanta	2 : 1-Diasztereomerelegy
75	4-F-C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	CH	90–94 °C	2 : 1-Diasztereomerelegy
76	4-F-C ₆ H ₄	2-Br-C ₆ H ₄	Cl	N	151–158 °C	Enantiomerelegy
77	4-F-C ₆ H ₄	2-Br-C ₆ H ₄	Cl	CH	159–164 °C	Enantiomerelegy

2. táblázat
(V) általános képletű vegyületek

Szám	R ¹	R ²	B	X	Op./IR (cm ⁻¹)	Izomer
1a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	CK	N	1509, 1276, 1134, 1015, 849, 806, 752	E
2a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	CH		
3a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	N		
4a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	CH		
5a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	F	N		
6a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	F	CH		
7a	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
8a	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	CH		
9a	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	N		
10a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	N		
11a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br	N		
12a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Cl	N		
13a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Br	N		
14a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	N	1509, 1315, 1170, 1124, 1035, 848, 769	E/Z = 7 : 3
15a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	CH		
16a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Br	N		
17a	4-F-C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	N		
18a	4-F-C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Br	N		
19a	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Cl	N		
20a	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Cl	CH		
21a	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Br	N		
22a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	N		
23a	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	N		
24a	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Br	N		
30a	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
31a	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	N		
32a	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	F	N		
33a	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
34a	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	CH		
35a	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	N		
36a	C ₆ H ₅	2-F-C ₆ H ₄	Cl	N		
37a	C ₆ H ₅	4-F-C ₆ H ₄	Cl	N		
38a	C ₆ H ₅	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	N		
39a	C ₆ H ₅	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	N		
41a	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
42a	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	CH		
43a	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
44a	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	N		
45a	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	N		
46a	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	N		

A találmány szerinti új vegyületek kitűnnek a fitopatogén gombák széles spektruma, főleg a tömlősgombák (Ascomycetes) és a bazídiumos gombák (Basidiomycetes) osztályába tartozó fitopatogén gombák elleni jó hatásukkal. Az új vegyületek részben szisztemikusan hatóanyagok, és ezek levél-, illetve talajfungicid szerek hatóanyagául alkalmazhatók.

Különösen fontos a fungicid hatóanyagok szerepe a különböző haszonnövényeket vagy magjaikat főleg a búzát, rozst, árpát, zabot, rizst, kukoricát, a gyepet, gyapotot, szóját, kávé, cukornád, a kertészetben a gyümölcsöket és a dísznövényeket, a szőlőt, valamint a zöldségeket, így az uborkát, babot és a tökféléket károsító számos gomba leküzdésében.

A találmány szerinti új vegyületek különösen alkalmasak a következő gombák leküzdésére:

Erysiphe graminis, gabonán

Erysiphe cichoracearum és Sphaerotheca fuliginosa, tökféléken

Podosphaera leucotricha, almán

Uncinula necator, szőlőn

Puccinia-fajok, gabonán

Rhizoctonia-fajok, gyapoton és gyepen

Ustilago-fajok, gabonán és cukornádon

Venturia inaequalis, almán

Helminthosporium-fajok, gabonán

Septoria nodorum, búzán

Botrytis cinerea, szőlőn és szőlőn

Cercospora arachidicola, földimogyorón

Pseudocercospora herpotrichoides, búzán és árpán

Pyricularia oryzae, rizsen

Phytophthora infestans, burgonyán és paradicsomon

Plasmopara viticola, szőlőn

Fusarium- és Verticillium-fajok, különböző növényeken

Alternaria-fajok, zöldségeken és gyümölcsökön.

A találmány szerinti vegyületeket úgy alkalmazzuk, hogy ezeket a vegyületeket hatóanyagként tartalmazó készítményekkel a növényeket bepermetezzük vagy beporozzuk, illetve magjukat kezeljük. A készítményeket a növények, illetve magjaik gombafertőzöttsége előtt vagy után is lehet alkalmazni.

Az új hatóanyagokból a szokásos készítményeket, így oldatokat, emulziókat, szuszpenziókat, porokat, pasztákat és granulátumokat állíthatjuk elő. A felhasználási formák teljes mértékben a felhasználás céljához igazodnak; a készítményeknek minden esetben a hatóanyagok finom és egyenletes eloszlását kell biztosítaniuk. A készítményeket ismert módon állítjuk elő, például a hatóanyagnak oldószerrel és/vagy hordozóanyaggal való hígításával, adott esetben emulgeálószerrel és diszpergálószerrel alkalmazva, és hígítószerként vizet használva, segédoldószerként más szerves oldószert is alkalmazhatunk. Segédanyagokként lényegében a következők szerepelhetnek: oldószerek, így aromás vegyületek, például a xilol, klórozott aromás vegyületek, például a klórozott benzolok, a paraffinok, például az ásványolajfrakciók, alkoholok, például a metanol, butanol, ketonok, például a ciklohexanon, aminok, például az etanol-amin, a dimetil-formamid,

és a víz; hordozóanyagok, így a természetes kőporok, például a kaolin, agyag, talkum, kréta, a szintetikus kőporok, például a nagyon finom eloszlású kovasavak, szilikátok; emulgeálószer, így a nem ionos és anionos emulgeálószer, például a poli(oxi-etilén)-zsírsavak, az alkil-szulfonátok és aril-szulfonátok; diszpergálószer, így a lignin, szulfitszennylúgok és a metil-cellulóz.

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

A felhasznált mennyiség a kívánt hatás fajtájától függően 0,02–3 kg hatóanyag/ha vagy több. A fungicid készítményeket az anyagvédelemben is fel lehet használni, például a Paecilomyces variotii ellen.

A találmány szerinti gombaölő készítményeket, illetve az ezekből készíthető közvetlen felhasználásra kész készítményeket, így oldatokat, emulziókat, szuszpenziókat, porokat, pasztákat vagy granulátumokat a szokásos módon alkalmazzuk, például permetezéssel, porlasztással, porozással, szórással, csávázással vagy locsolással.

Példák a gombaölő készítmények előállítására:

I. példa

25 90 tömegrész 40. számú hatóanyagot elkeverünk 10 tömegrész N-metil- α -pirrolidonnal, és így olyan oldatot kapunk, ami a legfinomabb cseppekre eloszlatva alkalmazható.

II. példa

30 20 tömegrész 41. számú hatóanyagot feloldunk 80 tömegrész xilolból, 8–10 mól etilén-oxidnak és 1 mól olajsav-N-monoetanol-amidnak 10 tömegrésznyi reakciótermékéből, 5 tömegrész dodecil-benzol-szulfonsav-kalciumsóból és 40 mól etilén-oxidnak és 35 1 mól ricinusolajnak 5 tömegrésznyi reakciótermékéből álló elegyben. A kapott oldatot vízbe öntve és finoman eloszlatva vizes diszperziót nyerünk.

III. példa

40 20 tömegrész 40. számú hatóanyagot feloldunk 40 tömegrész ciklohexanonból, 30 tömegrész izobutanolból, 40 mól etilén-oxidnak és 1 mól ricinusolajnak 20 tömegrésznyi reakciótermékéből álló elegyben. A kapott oldatot vízbe öntve és finoman eloszlatva vizes diszperziót nyerünk.

IV. példa

50 20 tömegrész 41. számú hatóanyagot feloldunk 25 tömegrész ciklohexanonból, 65 tömegrész 210–280 °C forráspontintervallumú ásványolajfrakcióból és 40 mól etilén-oxidnak és 1 mól ricinusolajnak 10 tömegrésznyi reakciótermékéből álló elegyben. A kapott oldatot vízbe öntve és finoman eloszlatva vizes diszperziót nyerünk.

V. példa

60 80 tömegrész 40. számú hatóanyagot 3 tömegrész diizobutil-naftalin- α -szulfonsav nátriumsóval, 10 tömegrész – szulfitszennylúgból származó – ligninszul-

fonsav-nátriumsóval és 7 tömegrész porított kovasav-géllal jól elkeverünk, és kalapácsos malomban összeőr-
lünk. A keveréket vízben finoman eloszlatva permetlét
kapunk.

VI. példa

3 tömegrész 41. számú hatóanyagot 97 tömegrész
finomszemcsés kaolinnal alaposan összekeverünk. Így
3 tömegszázalékos hatóanyagtartalmú porózószert ka-
punk.

VII. példa

30 tömegrész 40. számú hatóanyagot alaposan elke-
verünk 92 tömegrész olyan porított kovasavgéllal,
amelynek a felületére előzőleg 8 tömegrész paraffin-
olajat porlasztottunk. Ez az eljárás jó tapadóképeségű
hatóanyag előkészítésére szolgál.

VIII. példa

40 tömegrész 41. számú hatóanyagot 10 tömegrész
fenolszulfonsav/karbamid/formaldehid kondenzátum
nátriumsóval, 2 tömegrész Kieselgellel és 48 tömeg-
rész vízzel alaposan összekeverve, vízzel hígítható, sta-
bil vizes diszperziót kapunk.

IX. példa

20 tömegrész 40. számú hatóanyagot 2 tömegrész do-
decil-benzolszulfonsav-kalciumsóval, 8 tömegrész zsír-
alkohol-poliglikol-éterrel, 2 tömegrész fenolszulfon-
sav/karbamid/formaldehid kondenzátum nátriumsóval és
68 tömegrész paraffinos jellegű ásványolajjal alaposan
összekeverve stabil olajos diszperziót kapunk.

A találmány szerinti hatóanyagokat ezekben a ké-
szítményekben más hatóanyagokkal, így például herbi-
cidekkel, inszekticidekkel, növekedésszabályzókkal,
fungicidekkel vagy akár műtrágyákkal is össze lehet
keverni, és együtt kijuttatni. Ha a találmány szerinti
hatóanyagokat más fungicid hatóanyagokkal keverjük,
úgy sok esetben kiszélesedik a fungicid hatásspektrum.

A találmány szerinti hatóanyagot például a követke-
zőkben felsorolt fungicid hatóanyagokkal lehet kombi-
nálni, anélkül azonban, hogy a kombinációs lehetősé-
geket a felsorolás eseteire korlátoznánk:

Kén

Ditiokarbamatok és származékaik, így

ferri-dimetil-ditiokarbamat,

cink-dimetil-ditiokarbamat,

cink-etilén-bisz(ditiokarbamat),

mangán-etilén-bisz(ditiokarbamat),

mangán-cink-etilén-diamin-bisz(ditiokarbamat),

tetrametil-tiurám-diszulfidok,

cink-[N,N'-etilén-bisz(ditiokarbamat)], ammónia

komplexe,

cink-[N,N'-propilén-bisz(ditiokarbamat)] ammónia

komplexe,

cink-[N,N'-propilén-bisz(ditiokarbamat)],

N,N'-polipropilén-bisz(tiokarbamoil)-diszulfid;

Nitroszármazékok, így

dinitro-(1-metil-heptil)-fenil-krotonát,

2-szek-butil-4,6-dinitro-fenil-3,3-dimetil-akrilát,

2-szek-butil-4,6-dinitro-fenil-izopropil-karbonát,

5-nitro-izoftálsav-diizopropil-észter;

Heterociklusos vegyületek, így

2-heptadecil-2-imidazolin-acetát,

5 2,4-diklór-6-(o-klór-anilino)-s-triazin,

0,0-dietil-ftálimido-foszfono-tioát,

5-amino-1-[bisz(dimetil-amino)-foszfonil]-3-fenil-1,

2,4-triazol,

2,3-diciano-1,4-ditio-antrakionon,

10 1-(butil-karbamoil)-2-benzimidazol-karbamidsav-me-
til-észter,

2-(metoxi-karbonil-amino)-benzimidazol,

2-[fural(2)]-benzimidazol,

2-[tiazolil-(4)]-benzimidazol,

15 N-(1,1,2,2-tetraklór-etil-tio)-tetrahydro-ftálimid,

N-(triklór-metil-tio)-tetrahydro-ftálimid,

N-(triklór-metil-tio)-ftálimid,

N-(diklór-fluor-metil-tio)-N',N'-dimetil-N-fenil-kén-
sav-diamid,

20 5-etoxi-3-(triklór-metil)-1, 2, 3-tiadiazol,

2-(tiocianáto-metil-tio)-benztiazol,

1,4-diklór-2,5-dimetoxi-benzol,

4-(2-klór-fenil-hidrazino)-3-metil-5-izoxazonon,

piridin-2-tio-1-oxid,

25 8-hidroxi-kinolin, illetve réz sója,

2,3-dihidro-5-karboxanilido-6-metil-1,4-oxatiin,

2,3-dihidro-5-karboxanalido-6-metil-1,4-oxatiin-4,4-

dioxid,

2-metil-5,6-dihidro-4H-pirán-3-karboxi-anilin,

30 2-metil-furán-3-karboxanilid,

2,5-dimetil-furán-3-karboxanilid,

2, 4, 5-trimetil-furán-3-karboxanilid,

2,5-dimetil-furán-3-karbonsav-ciklohexil-amid,

35 N-ciklohexil-N-metoxi-2,5-dimetil-furán-3-karbox-
amid,

2-metil-benzoésav-anilid,

2-jód-benzoésav-anilid,

N-formil-N-morfolino-2,2,2-triklór-etil-acetát,

piperazin-1,4-diil-bisz[1-(2,2,2-triklór-etil)-formamid],

40 1-(3,4-diklór-anilino)-1-(formil-amino)-2,2,2-triklór-
etán,

2,6-dimetil-N-tridecil-morfolin, illetve sói,

2,6-dimetil-N-ciklododecil-morfolin, illetve sói,

N-[3-(p-terc-butil-fenil)-2-metil-propil]-cisz-2,6-di-

45 metil-morfolin,

N-[3-(p-terc-butil-fenil)-2-metil-propil]-piperidin,

1-[2-(2,4-diklór-fenil)-2-(4-etil-1,3-dioxolán-2-il)-

etil]-1H-1,2,4-triazol,

1-[2-(2,4-diklór-fenil)-2-(4-n-propil-1,3-dioxolán-2-

50 il)-etil]-1H-1,2,4-triazol,

N-(n-propil)-N-[2-(2,4,6-triklórfenoxi)-etil]-N'-imid-
azolil-karbamid,

1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-

2-butanon,

55 1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-
2-butanol,

α-(2-klór-fenil)-α-(4-klór-fenil)-5-pirimidinil-metanol,

5-butil-2-(dimetil-amino)-4-hidroxi-6-metil-pirimidin,

bisz(p-klór-fenil)-3-piridil-metanol,

60 1,2-bisz[3-(etoxi-karbonil)-2-tioureido]-benzol,

1,2-bisz[3-(metoxi-karbonil)-2-tioureido]-benzol, valamint egyéb, különböző fungicid hatóanyag, így dodecil-guanidin-acetát,
 3-[3-(3,5-dimetil-2-hidroxi-ciklohexil)-2-hidroxi-etil]-glutárimid,
 hexaklór-benzol,
 D,L-metil-N-(2,6-dimetil-fenil)-N-furoil-(2)-alaninát,
 D,L-N-(2,6-dimetil-fenil)-N-(2'-metoxi-acetil)-alanin-metil-észter,
 N-(2,6-dimetil-fenil)-N-(klór-acetil)-D,L-2-amino-butirolakton,
 D,L-N-(2,6-dimetil-fenil)-N-(fenil-acetil)-alanin-metil-észter,
 5-metil-5-vinil-3-(3,5-diklór-fenil)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
 3-(3,5-diklór-fenil)-1-izopropil-karbamoil-hidantoin,
 N-(3,5-diklór-fenil)-1,2-dimetil-ciklopropán-1,2-dikarboximid,
 1-[2-(2,4-diklór-fenil)-pentil]-1H-1,2,4-triazol,
 2,4-difluor- α -(1H-1,2,4-triazol-1-il-metil)-benzohidril-alkohol,
 N-(3-klór-2,6-dinitro-4-trifluor-metil-fenil)-5-(trifluor-metil)-3-klór-2-amino-piridin,
 1-[[bisz(4-fluor-fenil)-metil-szilil]-metil]-1H-1, 2, 4-triazol.

Hatástani példa:

Összehasonlító hatóanyagokként a 2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-2-fenil-3-(4-klór-fenil)-oxiránt (A vegyület) és a 2-(imidazol-1-il-metil)-2-fenil-3-(4-klór-fenil)-oxiránt (B vegyület) használtunk (lásd DE 3 218 130).

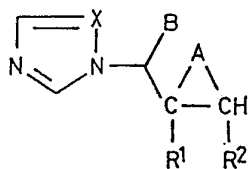
A búzalisztharmat elleni hatás

Cserépen felnevelt, „Kanzler” fajtájú búzacsíranövény leveleit vizes permetlével kezeltük. A permetlé szárazanyagtartalmának 80%-a hatóanyag, a 20%-a pedig emulgeálószer volt. A permetlének a növényekre való rászáradása után 24 órával a növényeket a búzalisztharmat (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) spóráival beporoztuk. A kísérleti növényeket ezután 20–22 °C hőmérsékletű és 75–80% relatív nedvességtartalmú levegővel ellátott üvegházakba helyeztük. A búzalisztharmat kifejlődésének a mértékét 7 nap múlva határoztuk meg.

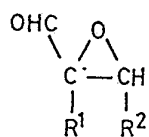
Az eredmények azt mutatják, hogy a 40. és 41. számú hatóanyagokat 0,025 tömegszázalékos mennyiségben tartalmazó permetleveleknek jobb fungicid hatásuk (95%) van, mint az ismert A és B összehasonlító hatóanyagoknak (80%).

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

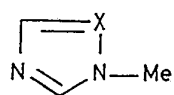
1. Gombaölő készítmény, *azzal jellemezve*, hogy különbözős adalékanyagokat és hatóanyagként 0,1–95 tömeg% mennyiségben (I) általános képletű 1-halogén-1-azolil-propén-, illetve azolil-halogén-metil-oxirán-származékokat vagy savaddíciós sójukat tartalmazza – a képletben
- 5 R egy halogénatommal adott esetben szubsztituált fenilcsoportot,
- 10 R² egy vagy két halogénatommal vagy trifluor metilcsoporttal vagy egy 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal adott esetben szubsztituált fenilcsoportot,
- 15 A oxigénatomot vagy szén-szén kötést,
 B fluor-, klór- vagy brómatomot, és
 X metilcsoportot vagy nitrogénatomot jelent.
2. Eljárás az (I) általános képletű azolil-halogén-metil-oxirán-származékok – a képletben R¹, R², B és X jelentése az 1. igénypontban megadott – és savaddíciós sóik előállítására, *azzal jellemezve*, hogy
- 20 a) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyek képletében A oxigénatom, egy (II) általános képletű vegyületet – a képletben R¹ és R² a fenti jelentésű – egy (III) általános képletű vegyülettel – a képletben X a fenti jelentésű és Me hidrogén-, fématomot vagy trimetil-szilil-csoportot jelent – reagáltatunk tionil-halogenid jelenlétében, vagy
- 25 b) olyan (I) általános képletű 1-halogén-1-azolil-propén-származékok előállítására, amelyek képletében A szén-szén kötést jelent, egy (IV) általános képletű vegyületet – a képletben R¹ és R² a fenti jelentésű – egy (III) általános képletű vegyülettel – a képletben X a fenti jelentésű és Me jelentése a 2. igénypontban megadott – reagáltatunk, tionil-halogenid jelenlétében,
- 30 és kívánt esetben a kapott vegyületet savaddíciós sójává alakítjuk át.
3. Eljárás kártevő gombák, főleg a tömlősgombák (Ascomycetes) és a bazídiumos gombák (Basidiomycetes) osztályába tartozó kártevő gombák elleni védekezésre, *azzal jellemezve*, hogy a megvédendő anyagot, a megvédendő haszonnövényt, magját vagy élette-
 45 rét az 1. igénypont szerinti gombaölő készítménnyel kezeljük 0,02–3 kg/ha hatóanyag adagban.



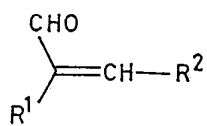
(I)



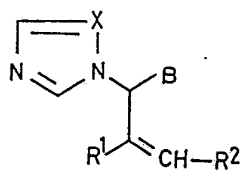
(II)



(III)



(IV)



(V)