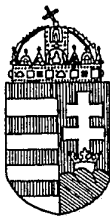


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

206 950 B

(21) A bejelentés száma: 424/89
(22) A bejelentés napja: 1989. 01. 27.
(30) Elsőbbségi adatok:
150 103 1988. 01. 29. US

(40) A közzététel napja: 1989. 11. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 03. 01. SZKV 93/03

(51) Int. Cl.⁵

A 01 N 43/42

A 01 N 43/54
A 01 N 43/06
A 01 N 43/40
C 07 D 239/86
C 07 D 215/16
C 07 D 401/12
C 07 D 405/12
C 07 D 409/12

(72) Feltalálók:

Coghlan, Michael Joseph, Indianapolis, Indiana (US)
Dreikorn, Barry Allen, Indianapolis, Indiana (US)
Suhr, Robert George, Greenfield, Indiana (US)
Jourdan, Glen Phil, Morristown, Indiana (US)

(73) Szabadalmas:

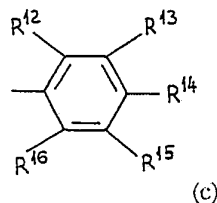
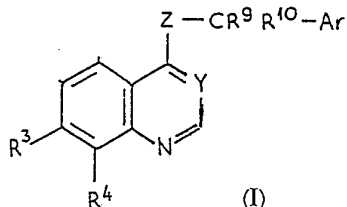
DowElanco, Indianapolis, Indiana (US)

(54) **Hatóanyagként kinolin- vagy kinazolin-származékot tartalmazó fungicid, rovar- és féregirtó készítmény és eljárás a hatóanyag előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya fungicid rovarirtó és féregirtó készítmény, mely hatóanyagként (I) általános képletű vegyületet, savaddíciós sóját vagy az Y helyén CR⁵ általános képletű csoportot tartalmazó ilyen vegyület N-oxidját tartalmazza, ahol R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül halogénatom vagy trifluor-metil-csoport, Y jelentése nitrogénatom vagy CR⁵ általános képletű csoport, ahol

R⁵ jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport, Z jelentése oxigénatom, NR⁶ általános képletű csoport, kénatom, szulfonilcsoport vagy CR⁷R⁸ általános képletű csoport, ahol R⁶ jelentése hidrogénatom, alkilcsoport vagy 2-4 szénatomot tartalmazó alkanoilcsoport, R⁷ és R⁸ jelentése hidrogénatom vagy R⁷ és R⁸ közül az egyik R⁹ és R¹⁰ közül az egyikkel együttesen egy kettőskötést képez,



R⁹ és R¹⁰ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, alkilcsoport vagy adott esetben halogénatommal vagy acetilcsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport, és

Ar jelentése adott esetben alkilcsoporttal monoszubsztituált 3–8 szénatomot tartalmazó cikloalkilcsoport, naftilcsoport, 2,3-dihidro-1,4-benzodioxin-2-il-csoport,

A jelen találmány tárgya eljárás olyan új vegyületek előállítására, amelyek kitűnő fungicid (gombaölő) hatást mutatnak a növényeket károsító gombákkal szemben. Néhány ilyen vegyületnek emellett rovarirtó és féregirtó hatása is van.

Továbbra is szükség van új gombaölő, féregirtó és rovarirtó készítményekre és hatóanyagokra, miután az elpusztítani kívánt kórokozók és kártevők gyorsan ellenállóvá (rezisztenssé) válnak a jelenleg használatos ilyen szerekkel szemben. 1983-ban széles körben megfigyelték, hogy a nitrogénatomon helyettesített azoloikat tartalmazó fungicid készítmények hatása az árpa-lisztharmattal szemben elmarad a várttól, ezt a rezisztencia kialakulásának tulajdonították. A benzimidazol típusú fungicid hatóanyagokkal szemben már legalább 50 gombafajta rezisztenssé vált.

Az 1970-es években bevezetett demetilezés-gátló típusú fungicid hatóanyagok segítségével a gabonaféléket védték a lisztharmattal szemben, e szerek hatékonysága azóta – szabadföldi körülmények között – csökkent.

A közelmúltban bevezetett fungicid hatóanyagok, mint például az acil-alanin-származékok (amelyek szabadföldi körülmények között eleinte kitűnően gátolták a burgonyavész és a szőlő-peronoszpórát) szintén veszítettek hatásukból, miután ezekkel szemben is széles körű rezisztencia alakult ki.

Hasonló módon, a férgek és rovarok is rezisztenssé válnak a jelenleg használatos féregirtó és rovarirtó szerekkel szemben. Az izeltlábúak körében a rovarirtókkal szemben széles körű rezisztencia alakult ki, ezen belül legalább 400 faj egy vagy több rovarirtószerre rezisztens. Jólismert tény, hogy egyes régebbi rovarirtó szerekkel, például a DDT-vel, a karbamátokkal és a szerves foszfátokkal szemben rezisztencia alakult ki. Ezenkívül még bizonyos újabb, piretroid típusú rovarirtó és féregirtó hatóanyagokkal szemben is kifejlődött a rezisztencia. Ezért továbbra is szükség van új gombaölő, rovarirtó és féregirtó szerekre.

A jelen találmány szerinti fungicid készítmény valamely (I) általános képletű vegyületnek, savaddíciós sójának vagy egy N-oxid képzésére alkalmas ilyen vegyület N-oxidjának a növényeket károsító kórokozó vagy kártevő elpusztításához szükséges, növényélettanilag elfogadható mennyiségét tartalmazza, ahol az (I) általános képletben

R³ és R⁴ jelentése egymástól függetlenül halogénatom vagy trifluor-metil-csoport,

Y jelentése nitrogénatom vagy CR⁵ általános képletű csoport, ahol

adott esetben halogénatommal helyettesített furilcsoport, tienilcsoport vagy

(c) általános képletű csoport, ahol

R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ és R¹⁶ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, alkilcsoport, halogénezett alkoxics csoport vagy fenilcsoport.

A találmány tárgya továbbá eljárás a hatóanyag előállítására.

R⁵ jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,
Z jelentése oxigénatom, NR⁶ általános képletű csoport, kénatom, szulfonilcsoport vagy CR⁷R⁸ általános képletű csoport, ahol

15 R⁶ jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomot tartalmazó alkilcsoport, vagy 2–4 szénatomot tartalmazó alkanoilcsoport,

R⁷ és R⁸ jelentése hidrogénatom vagy

20 R⁷ és R⁸ közül az egyik R⁹ és R¹⁰ közül az egyikkel együttesen egy kettőskötést képez,

R⁹ és R¹⁰ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–3 szénatomot tartalmazó alkilcsoport, vagy adott esetben halogénatommal vagy acetilcsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport, és

25 Ar jelentése adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált 3–8 szénatomot tartalmazó cikloalkilcsoport, naftilcsoport, 2,3-dihidro-1,4-benzodioxin-2-il-csoport,

adott esetben halogénatommal helyettesített furilcsoport, tienilcsoport vagy

(c) általános képletű csoport, ahol

30 R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ és R¹⁶ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomot tartalmazó alkilcsoport, halogénezett 1–4 szénatomot tartalmazó alkoxics csoport vagy fenilcsoport,

35 azzal a megkötéssel, hogy R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ és R¹⁶ közül legalább kettőnek a jelentése hidrogénatom.

A jelen találmány szerinti készítmény legfeljebb 95 tömeg%-nyi mennyiségű (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, adott esetben egy másik fungicid hatóanyag kíséretében.

A jelen találmány szerinti fungicid készítmény az (I) általános képletű vegyületet egy növényélettanilag elfogadható vivőanyag kíséretében tartalmazza.

A találmány tárgya továbbá eljárás az (I) általános képletű, ahol

R³, R⁴, Y, Z, R⁹, R¹⁰ és Ar jelentése az 1. igénypontban megadott, azzal a megkötéssel, hogy

50 a) ha Y jelentése CR⁵ általános képletű csoport, és Z jelentése NR⁶ általános képletű csoport, akkor R⁴ jelentése klóratom vagy fluoratom, vagy pedig Ar jelentése (c) általános képletű csoport, ahol R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ és R¹⁶ közül az egyiknek a jelentése 1–4 szénatomot tartalmazó alkoxics csoport,

55 b) ha R³ és R⁴ jelentése egyaránt hidrogénatom, Y jelentése nitrogénatom, és Z jelentése NR⁶ általános képletű csoport, akkor Ar jelentése naftilcsoport vagy (c) általános képletű csoport, ahol
60 R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ és R¹⁶ közül az egyiknek a jelen-

tése fenilcsoport, halogénezett 1–4 szénatomot tartalmazó alkoxicsoport vagy

c) Z jelentése oxigénatom, NR⁶ vagy CR⁷R⁸ általános képletű csoport,

vegyületek előállítására, melynek során

a) valamely (II) általános képletű, ahol R³, R⁴ és Y jelentése az (I) általános képletre megadott, vegyületet egy erős bázis jelenlétében egy (III) általános képletű, ahol

R⁹, R¹⁰ és Ar jelentése az (I) általános képletre megadott, alkohollal kondenzálunk, és így olyan (I) általános képletű vegyületet állítunk elő, ahol

Z jelentése oxigénatom, vagy

b) valamely, a fentiekben meghatározott (II) általános képletű vegyületet egy (V) általános képletű, ahol

R⁶ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomot tartalmazó alkilcsoport, és

R⁹, R¹⁰ és Ar jelentése az (I) általános képletre megadott, aminnal reagáltatunk, és így olyan (I) általános képletű vegyületet állítunk elő, ahol

Z jelentése NR⁶ általános képletű csoport, vagy

c) valamely (VIII) általános képletű vegyületet elhidrolizálunk, és a kapott vegyületet dekarboxilezzük, és így olyan (I) általános képletű vegyületet állítunk elő, ahol

Z jelentése CR⁹R¹⁰ általános képletű csoport, vegyületek előállítására.

A jelen leírásban a hőmérséklet-értékeket Celsius-fok egységekben adjuk meg, a százalékos értékek pedig tömeg%-ot jelentenek, hacsak másképp nem adjuk meg.

A „halogénatom” kifejezés önmagában és más kifejezésekkel kombinálva fluoratomot, klóratomot vagy brómatomot jelent, hacsak másképp nem adjuk meg.

Az „1–3 szénatomot tartalmazó alkilcsoport”, „1–4 szénatomot tartalmazó alkilcsoport” és az „1–6 szénatomot tartalmazó alkilcsoport” kifejezések egyenes szénláncú alkilcsoportokat jelentenek.

Az „1–4 szénatomot tartalmazó alkoxicsoport” egyenes vagy elágazó szénláncú alkoxicsoportokat jelent.

A „halogénezett és 1–4 szénatomot tartalmazó alkoxicsoport” olyan 1–4 szénatomot tartalmazó alkoxicsoportot jelent, amely helyettesítőként egy vagy több halogénatomot tartalmaz.

Az „1–4 szénatomot tartalmazó alkanoilcsoport” kifejezés egyenes vagy elágazó szénláncú acilcsoportokat jelent.

Habár a találmány szerinti valamennyi vegyület hasznos fungicid hatóanyag, e vegyületek bizonyos csoportjai a nagyobb hatékonyságuk vagy egyszerű előállíthatóságuk miatt előnyösek. Ezek az alábbiak:

1. olyan (I) általános képletű vegyületek, ahol Y jelentése CR⁵ általános képletű csoport, vagyis helyettesített kinolin-származékok;

2. az 1. pont alatti előnyös vegyületek közül azon (I) általános képletű vegyületek, ahol

R⁹ jelentése metilcsoport, és

R¹⁰ jelentése hidrogénatom;

3. az 1. pont alatti előnyös vegyületek közül azon (I) általános képletű vegyületek, ahol

Z jelentése oxigénatom,

5 vagyis 4-kinolinil-éterek;

4. a 3. pont alatti előnyös vegyületek közül azon (I) általános képletű vegyületek, ahol

R³ jelentése klóratom,

vagyis 7-klór-4-kinolinil-éterek;

10 5. a 4. pont alatti előnyös vegyületek közül azon (I) általános képletű vegyületek, ahol

Ar jelentése (c) általános képletű csoport, ahol R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ és R¹⁶

közül legalább az egyiknek a jelentése fluoratom;

15 6. a 4. pont alatti előnyös vegyületek közül azon (I) általános képletű vegyületek, ahol

Ar jelentése (c) általános képletű csoport, ahol R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ és R¹⁶

közül legalább az egyiknek a jelentése trifluor-metil-csoport;

20 7. az 1. pont alatti előnyös vegyületek közül azon (I) általános képletű vegyületek, ahol

R⁴ jelentése fluoratom;

25 8. az 1. pont alatti előnyös vegyületek közül azon (I) általános képletű vegyületek, ahol

R⁵ jelentése hidrogénatom és

Y jelentése nitrogénatom,

vagyis helyettesített kinazolin-származékok;

30 9. a 8. pont alatti előnyös vegyületek közül azon (I) általános képletű vegyületek, ahol

Z jelentése oxigénatom,

vagyis 4-kinazolinil-éterek;

10. a 9. pont alatti előnyös vegyületek közül azon (I) általános képletű vegyületek, ahol

35 R⁹ jelentése metilcsoport, és

R¹⁰ jelentése hidrogénatom;

11. a 8. pont alatti előnyös vegyületek közül azon (I) általános képletű vegyületek, ahol

Z jelentése NR⁶ általános képletű csoport, és

40 Ar jelentése (c) általános képletű csoport, ahol R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ és R¹⁶

közül legalább az egyiknek a jelentése trifluor-metil-csoport.

45 A lisztharmattal szemben különösen jó hatást (gyógyító hatást és védőhatást is) mutatnak az alábbi vegyületek:

7-klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin,

7-klór-4-[1-(3-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin,

7-klór-4-[1-(4-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin,

50 N-[[2-(trifluor-metil)-fenil]-metil]-4-amino-kinazolin,

(S)-7-klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin,

(R)-7-klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin.

A peronoszpórával szemben különösen jó hatást mutatnak az alábbi vegyületek:

55 N-[[3-(trifluor-metil)-fenil]-metil]-4-amino-kinazolin,

N-[(4-klór-fenil)-metil]-8-fluor-4-amino-kinolin, és az

N-[1-(4-klór-fenil)-etil]-8-fluor-4-amino-kinolin.

Az N-[[3-(trifluor-metil)-fenil]-metil]-4-amino-kinazolin különösen jó hatást mutat a búza-vörösszrozdával szemben.

60

A 4-[1-[4-(1,1-dimetil-etil)-fenil]-etoxi]-kinazolin különösen jó hatást mutat férgekkel szemben.

A jelen találmány szerinti vegyületeket önmagában ismert kémiai módszerekkel állítjuk elő. Az ehhez szükséges kiindulási anyagok a kereskedelemben kaphatók, vagy pedig önmagában ismert, szokásos módszerekkel könnyen előállíthatók.

A Z helyén oxigénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítása

A Z helyén oxigénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy valamely (II) általános képletű, ahol

R^3, R^4, R^5 és Y

jelentése a fenti,

vegyületet egy (III) általános képletű, ahol

R^9, R^{10} és Ar

jelentése a fenti,

alkohollal kondenzálunk.

A reakciót előnyösen egy erős bázis, mint például nátrium-hidrid jelenlétében, egy semleges szerves oldószerben, például dimetil-formamidban, 0 °C és 160 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

Ez a reakció a konfiguráció változatlan megtartásával (retencióval) játszódik le, ez a tény olyan esetekben lehet fontos, amikor optikailag aktív (III) általános képletű vegyületekből indulunk ki.

A Z helyén NR^6 általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítása

A Z helyén NR^6 általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy valamely (II) általános képletű vegyületet egy (V) általános képletű, ahol

R^6 jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomot tartalmazó alkilcsoport, és

R^9, R^{10} és Ar jelentése a fenti,

aminnal kondenzálunk.

A (II) általános képletű kloridokat magas hőmérsékleten (100–180 °C közötti hőmérsékleten), előnyösen egy savmegkötő szer, mint például trietilamin jelenlétében reagáltatjuk a megfelelő aminnal. A nukleofil reakció elősegítésére használhatunk 1 egyenértéknyi mennyiségű nátrium-hidridet is. A reakciót elvégezhetjük oldószer nélkül, vagy valamely semleges, szerves oldószerben is.

Az R^6 helyén 2–4 szénatomot tartalmazó acilcsoportot viselő (I) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy az R^6 helyén hidrogénatomot tartalmazó (I) általános képletű aminokat valamely acilezőszerrel, például acetil-kloriddal vagy ecetsav-anhidriddel reagáltatjuk.

A Z helyén CR^7R^8 általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítása

A Z helyén CR^7R^8 általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket önmagában ismert módszerekkel állíthatjuk elő, ilyen módszereket írunk le például az alábbi közlemények: A. Scoville és F. X. Smith, J. Heterocyclic Chemistry, 14, 1081–1083

(1977); valamint R. Cutler és munkatársai, J. Am. Chem. Soc., 71, (1949).

A fenti első közlemény egy olyan eljárást ismertet, amelynek során 4-klór-kinolin-származékokat 5-alkil-barbitursavval – oldószer nélkül – melegítenek, és így 5-alkil-5-(4-kinolinil)-karbitursav-származékokat kapnak. Ezeket a vegyületeket azután elhidrolizálják és dekarboxilezik, mégpedig oly módon, hogy feloldják őket nátrium-hidroxid vizes oldatában, az oldatot forralják, majd sósavval enyhén megsavanyítják, és tovább forralják. Ily módon a megfelelő 4-alkilezett kinolin-származékokhoz jutnak.

A másodikként említett közlemény olyan eljárást ismertet, amelynek során először a fenil-acetonitril nátriumsóját benzolban forralva 4,7-diklór-kinolinval reagáltatjuk. Az így kapott, helyettesített nitrilből úgy távolítják el a cianocsoportot, hogy sósavat tartalmazó n-butanolban forralják.

A Z helyén kénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítása

A Z helyén kénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy valamely, a fentiekben meghatározott (II) általános képletű vegyületet egy (VI) általános képletű, ahol

R^9, R^{10} és Ar jelentése a fenti,

benzil-tiollal reagáltatunk. A reakciót általában egy erős bázis, mint például nátrium-hidrid jelenlétében, egy semleges oldószerben, mint például dimetil-formamidban, 0 °C és 25 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

A Z helyén szulfinilcsoportot vagy szulfonilcsoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítása

A Z helyén szulfinilcsoportot vagy szulfonilcsoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy a Z helyén kénatomot tartalmazó megfelelő vegyületeket valamely szokásos, önmagában ismert oxidációs módszerrel, például m-klór-perbenzoesav, hidrogén-peroxid vagy valamely más, szokásos oxidálószer alkalmazásával, egy semleges, szerves oldószerben, mint például diklór-metánban vagy kloroformban, szobahőmérsékleten oxidáljuk.

Egyéb származékok előállítása

Az (I) általános képletű vegyületek N-oxidjait úgy állítjuk elő, hogy az (I) általános képletű vegyületeket egy semleges, szerves oldószerben, mint például diklór-metánban vagy kloroformban, –20 °C és szobahőmérséklet közötti hőmérsékleten, előnyösen körülbelül 0 °C hőmérsékleten egy oxidálószerrel, például m-klór-perbenzoesavval vagy hidrogén-peroxiddal reagáltatjuk.

Az (I) általános képletű vegyületek savaddíciós sóit a szokásos, önmagában ismert módszerekkel állítjuk elő.

A találmány tárgya továbbá eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására, amely abban áll, hogy

a) valamely (II) általános képletű, ahol

R^3, R^4, R^5 és Y jelentése az (I) általános képletre megadott,

- vegyületet egy erős bázis jelenlétében egy (III) általános képletű, ahol
- R^9 , R^{10} és Ar jelentése az (I) általános képletre megadott,
- alkohollal reagáltatunk, és így Z helyén oxigénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületet állítunk elő, vagy
- b) valamely, a fentiekben meghatározott (II) általános képletű vegyületet egy (V) általános képletű, ahol $R^{6'}$ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomot tartalmazó alkilcsoport, és
- R^9 , R^{10} és Ar jelentése az (I) általános képletre megadott,
- aminnal reagáltatunk, és így Z helyén $NR^{6'}$ általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületet állítunk elő, vagy
- c) valamely (VIII) általános képletű vegyületet elhidrolizálunk, majd a kapott terméket dekarboxilezzük, és így olyan (I) általános képletű vegyületet állítunk elő, ahol
- Z jelentése CR^9R^{10} általános képletű csoport.

A kiindulási kinolin-származékok előállítása

A kiindulási kinolin-származékokat többféle, önmagában ismert módszerrel is előállíthatjuk.

Az Organic Syntheses [collective volume 3, 272–275 (1955)] című mű ismertet egy eljárást a 4,7-diklórkinolin-származékok és más, többszörösen helyettesített kinolin-származékok előállítására. Egy további általános eljárást ismertet a következő közlemény: Tetrahedron, 41, 3033–3036 (1985).

Az alábbiakban megadott példákban kiindulási anyagként használt kinolin-származékok közül sokat az A reakcióvázlattal szemléltetett módon állítunk elő. Azokban az esetekben, amikor izomer termékek keverékéhez jutunk, a helyettesített 4-kinolin-származékok keverékét a szokásos körülmények között megklórozuk, és a 4-klór-kinolin-származékok keverékét folyadék-kromatográfiai módszerrel választjuk szét összetevőire.

A 4,5-diklór-kinolint úgy állítjuk elő, hogy 3-klór-anilint vízben, szobahőmérsékleten két napon át akrilsavval reagáltatunk. A nyersterméket elkülönítjük, majd 100 °C hőmérsékletre melegítjük polifoszforsav fölöslegével, és így az 5- és 7-klór-tetrahidro-kinolin-4-on keverékéhez jutunk. Ebből az 5-klór-származékot kromatográfiai úton elkülönítjük, majd forró ecetsavas oldatban jóddal kezeljük, és az így kapott 4-hidroxi-5-klór-kinolint halogénezve jutunk a kívánt köztermékhez (1 514 280 számú francia szabadalmi leírás).

További 4-klór-5-helyettesített kinolin-származékokat úgy állítunk elő, hogy az 5-ös helyzetben helyettesített, megfelelő kinolint N-oxidá alakítjuk, ezt klórozuk, majd az így kapott 4-klór- és 2-klór-izomer keverékét nagyfelbontású folyadék-kromatográfiai módszerrel szétválasztjuk.

Az 5-fluor- és 5-bróm-kinolin-származékokat ugyanezzel az általános módszerrel állíthatjuk elő, lásd J. A. C. S., 71, 1785 (1949). Ezután a bróm-kinolinokat lítium-sóvá alakítjuk, és ezeket alacsony hőmérsékle-

ten a megfelelő elektrofil reagensekkel kezelhetjük. Így további, az 5-ös helyzetben helyettesített kinolin-származékokhoz jutunk, lásd Justus Liebigs Ann. Chem., 696, 98 (1966).

- 5 A nitro-kinolin-származékok előállítását a következő közlemény írja le: J. A. C. S., 68, 1267 (1946). A 4-klór-kinolin-nitrálása tisztán végbemegy, és az 5- és 8-nitro-4-klór-kinolinok keverékét szolgáltatja, ezeket folyadék-kromatográfiai módszerrel szét lehet választani. A 6- és 7-nitro-származékot úgy állíthatjuk elő, hogy a megfelelő nitro-kinolin-3-karbonsav ezüst-sóját dekarboxilezzük.

A kiindulási kinazolin-származékok előállítása

- 15 A kiindulási kinazolin-származékok a kereskedelembe kaphatók, vagy a szokásos, önmagában ismert módszerekkel egyszerűen előállíthatók. Így például a 4-hidroxi-kinazolin-származékokat előállíthatjuk a kereskedelembe kapható antranilsav-származékokból
- 20 oly módon, hogy ezeket fölöslegesen vett formamiddal forraljuk [M. Endicott és munkatársai, J. Am. Chem. Soc., 68, 1299 (1946)]. Egy másik módszer szerint a hidroxiki-kinazolinokat előállíthatjuk dioxánban, az elegy forróján, Gold-reagenssel [J. Gipton, Correia K., Hertel G., Synthetic Communications, 14, 1013 (1984)]. Az így előállított 4-hidroxi-kinazolin-származékokat a szokásos körülmények között klórozzuk, például foszfor-oxikloridban foszfor-pentakloriddal, így jutunk a kiindulási 4-klór-kinazolin-származékokhoz. A 4-hidroxi-kinazolin-származékokat előnyösen klórozhatjuk a 4 230 644 számú amerikai szabadalmi leírásban ismertetett klórozó reagensek segítségével.

A kiindulási benzil-alkoholok előállítása

- 35 A kiindulási (VI) általános képletű benzil-alkohol-származékokat a szokásos, önmagában ismert módszerekkel egyszerűen előállíthatjuk.

- 40 Az R^9 és R^{10} helyén egymástól eltérő csoportokat tartalmazó (III) általános képletű benzil-alkoholok enantiomerek formájában létezhetnek, ezeket kívánt esetben külön-külön elkészíthetjük. Így például 2-fluor-acetofenont diizopropinil-klór-boránnal reagáltatva 95%-os enantiomer fölöslegben az (S)-1-(2-fluor-fenil)-etanol keletkezik. Ezt az optikailag aktív benzil-alkoholt külön-külön reagáltatjuk dimetil-formamidban először nátrium-hidriddel, majd 4,7-diklór-kinolinnal, így a 7-klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin (S)-izomerje keletkezik, míg ha ezt a benzil-alkoholt azodikarbonsav-dietyl-észterrel, trifenil-foszfinnal és 7-klór-4-hidroxi-kinolinnal reagáltatjuk, akkor az (R)-izomerhez jutunk.

- 50 A találmány szerinti eljárást a továbbiakban – a találmány oltalmi körének szűkítése nélkül – példákkal szemléltetjük.

1–97. példa

- 60 Az alábbi táblázatban megadjuk a fentiekben ismertetett általános módszerekkel ténylegesen előállított vegyületeket, és ezek olvadáspontját. A táb-

lázat után szemléltetésképpen leírjuk különösen a 2., 13., 43. és 56. példa szerinti vegyület előállítását.

Példa száma	Vegyület	Op.
1.	4-(2-fenil-etil)-kinolin	97-99 °C
2.	N-[[3-(trifluor-metil)-fenil]-metil]-4-amino-kinazolin	145-146 °C
3.	N-(fenil-metil)-4-amino-kinolin	131-132 °C
4.	6-klór-4-[(2,6-diklór-fenil)-metoxi]-2-metil-kinolin	191 °C
5.	N-[(4-klór-fenil)-metil]-8-fluor-4-amino-kinolin	213-215 °C
6.	7-klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin-1-oxid	132-134 °C
7.	7-klór-4-[1-(2,4-diklór-fenil)-etoxi]-kinolin	108-110 °C
8.	4-[2-[4-(tercier-butil)-fenil]-etil]-8-fluor-kinolin	96-98 °C
9.	7-klór-4-[[1-(2-fluor-fenil)-1-propenil]-oxi]-kinolin	olaj
10.	4-[1-(4-fluor-fenil)-etoxi]-7-klór-kinolin	57-58 °C
11.	N-[[4-(trifluor-metil)-fenil]-metil]-4-amino-kinazolin	215-217 °C
12.	N-[1-(4-klór-fenil)-etil]-8-fluor-4-amino-kinolin	103-104 °C
13.	7-klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin	53-54 °C
14.	7-klór-4-[1-(3-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin	108-110 °C
15.	N-[[2-(trifluor-metil)-fenil]-metil]-4-amino-kinazolin	161-163 °C
16.	4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-5,7-diklór-kinolin	80-81 °C
17.	8-fluor-4-[[4-(izopropil)-fenil]-metoxi]-kinolin	
18.	8-fluor-N-(2-tienil-metil)-4-amino-kinolin	163-164 °C
19.	8-fluor-N-(2-furil-metil)-4-amino-kinolin	149-150 °C
20.	7-klór-4-[(2,4-difluor-fenil)-metoxi]-kinolin	96-98 °C
21.	5,7-diklór-4-[[2-(trifluor-metil)-fenil]-metoxi]-kinolin	107-108 °C
22.	4-[1-(2,6-diklór-fenil)-etoxi]-kinazolin	75 °C

Példa száma	Vegyület	Op.
23.	4-(fenil-metoxi)-kinazolin	35 °C
24.	4-[[4-(tercier-butil)-fenil]-metoxi]-kinazolin	85 °C
25.	N-metil-N-[[4-(trifluor-metil)-fenil]-metil]-4-amino-kinazolin	57-59 °C
26.	8-klór-4-[(2-klór-fenil)-metoxi]-kinolin	80-83 °C
27.	7-klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-propoxi]-kinolin	61-62 °C
28.	7-klór-4-[(2-klór-4-fluor-fenil)-metoxi]-kinolin	120-122 °C
29.	8-klór-4-[(2-klór-4-fluor-fenil)-metoxi]-kinolin	110-112 °C
30.	7-klór-4-[(4-fluor-fenil)-metoxi]-kinolin	104-106 °C
31.	7-klór-N-[(4-klór-fenil)-metil]-4-amino-kinolin	160-165 °C
32.	8-klór-N-[1-(4-fluor-fenil)-etil]-4-amino-kinolin	83-85 °C
33.	8-fluor-N-[1-(4-fluor-fenil)-etil]-4-amino-kinolin	48-50 °C
34.	(S)-7-klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin	olaj
35.	(R)-7-klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin	olaj
36.	7-klór-4-[(2-fluor-fenil)-metoxi]-kinolin	108-110 °C
37.	8-fluor-4-[1-(2,6-diklór-fenil)-etoxi]-kinolin	148 °C
38.	4-(ciklohexil-metoxi)-kinolin	olaj
39.	N-(4-kinazolin)-N-[[2-(trifluor-metil)-fenil]-metil]-acetamid	109-110 °C
40.	N-(4-kinazolinil)-N-[[4-(trifluor-metil)-fenil]-metil]-acetamid	84-86 °C
41.	8-fluor-4-(fenil-metoxi)-kinolin	97-98 °C
42.	4-[(4-klór-fenil)-metoxi]-8-fluor-kinolin	125-126 °C
43.	4-[1-[4-(tercier-butil)-fenil]-etoxi]-kinazolin	85-86 °C
44.	4-[[4-(tercier-butil)-fenil]-metoxi]-8-fluor-kinolin	104-105 °C

Példa száma	Vegyület	Op.
45.	4-[1-[4-(tercier-butil)-fenil]-etoxi]-8-fluor-kinolin	114–115 °C
46.	8-fluor-4-[1-[4-metil-fenil]-etoxi]-kinolin	67–68 °C
47.	4-[(4-klór-fenil)-metoxi]-kinazolin	102–103 °C
48.	8-fluor-4-[(4-fluor-fenil)-metoxi]-kinolin	145–146 °C
49.	4-(ciklohexil-metoxi)-8-fluor-kinolin	93–95 °C
50.	4-[1-(2,5-dimetil-fenil)-etoxi]-kinazolin	65 °C
51.	8-fluor-4-[1-(3,4-diklór-fenil)-etoxi]-kinolin	85 °C
52.	4-[1-[2,6-dimetil-4-(tercier-butil)-fenil]-etoxi]-kinolin	140 °C
53.	4-[1-[4-(tercier-butil)-2,6-dimetil-fenil]-etoxi]-8-fluor-kinolin	165 °C
54.	7-klór-[[4-(izopropil)-fenil]-metoxi]-kinolin	196–198 °C
55.	7-klór-4-[[2-(trifluor-metil)-fenil]-metoxi]-kinolin	111–112 °C
56.	8-fluor-4-[2-(3-tienil)-etil]-kinolin	96–97 °C
57.	4-furfuril-amino-kinazolin	
58.	N-(2,2-difenil-propil)-4-amino-kinolin	110–111 °C
59.	4[bisz-(4-fluor-fenil)-metoxi]-7-klór-kinolin	195–200 °C
60.	N-[[4-(tercier-butil)-fenil]-metil]-4-amino-kinazolin	155–157 °C
61.	N-(2,2-difenil-propil)-8-fluor-4-amino-kinolin	55–58 °C
62.	7-klór-4-[(2-klór-fenil)-metoxi]-kinolin	100–101 °C
63.	8-fluor-4-[1-(2,5-dimetil-fenil)-etoxi]-kinolin	148 °C
64.	4-[[3-(trifluor-metil)-fenil]-metil-tio]-kinazolin	60–62 °C
65.	4-[[3-(trifluor-metil)-fenil]-metil-szulfonil]-kinazolin	97–99 °C
66.	4-[(1,1'-bisz-fenil)-4-il-metil-tio]-kinazolin	148–150 °C

Példa száma	Vegyület	Op.	
5	67.	8-fluor-4-[[4-(tercier-butil)-fenil]-metil-szulfonil]-kinazolin	85–87 °C
	68.	4-[[4-(tercier-butil)-fenil]-metil-tio]-kinazolin	90–92 °C
10	69.	N-(1-naftalinil-metil)-4-amino-kinazolin	190–192 °C
	70.	S-(+)-7-klór-N-(1-fenil-etil)-4-amino-kinazolin	143–145 °C
15	71.	R-(-)-7-klór-N-(1-fenil-etil)-4-amino-kinazolin	144–145 °C
	72.	8-fluor-4-[1-(2-naftalinil)-etoxi]-kinazolin	olaj
20	73.	N-[[4-(trifluor-metoxi)-fenil]-metil]-4-amino-kinazolin	177–179 °C
	74.	N-[[4-(trifluor-metoxi)-fenil]-metil]-N-(4-kinazolin)-acetamid	78–80 °C
25	75.	7-klór-4-(ciklopentil-metoxi)-kinolin	85–87 °C
	76.	7-klór-4-[(1-metil-ciklopentil)-metoxi]-kinolin	67–68 °C
30	77.	(+)-7-klór-4-(1-fenil-etoxi)-kinolin	olaj
	78.	(-)-7-klór-4-(1-fenil-etoxi)-kinolin	
35	79.	7-trifluor-metil-4-[[4-(tercier-butil)-fenil]-metil-tio]-kinolin	78–80 °C
	80.	4-[1-(1-naftalinil-etoxi)-kinazolin	97–99 °C
40	81.	7-trifluor-metil-4-[[4-(tercier-butil)-fenil]-metil-szulfonil]-kinolin	138–140 °C
	82.	8-fluor-4-[[3-(trifluor-metil)-fenil]-metil-tio]-kinolin	103–105 °C
45	83.	8-fluor-4-[[4-(tercier-butil)-fenil]-metil-tio]-kinolin	135–137 °C
	84.	4-(ciklohexil-metoxi)-kinazolin	
50	85.	4-(ciklohexil-metoxi)-8-fluor-kinolin	
	86.	1-[3-[[[6-fluor-2-metil-4-kinolinil]-oxi]-metil]-4-metoxi-fenil]-etanon	195 °C
55	87.	7-klór-4-[2-(2-fluor-fenil)-vinil]-kinolin	60–61 °C
60			

Példa száma	Vegyület	Op.
88.	4-[bisz-(2-fluor-fenil)-metoxi]-7-klór-kinolin	238–240 °C
89.	8-klór-4-[(2-bróm-fenil)-metoxi]-kinolin	133–145 °C
90.	8-klór-4-(2-furil-metoxi)-kinolin	108–110 °C
91.	7-klór-4-(2-furil-metoxi)-kinolin	91–92 °C
92.	7-klór-4-[(4-tetraetoxi-fenil)-metoxi]-kinolin	113–114 °C
93.	8-klór-4-[[4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil]-metoxi]-kinolin	115–117 °C
94.	8-klór-4-[(1-metil-ciklopentil)-metoxi]-kinolin	80–81 °C
95.	7-klór-4-[(2-klór-5-tienil)-metoxi]-kinolin	130–132 °C
96.	8-klór-4-[(2-klór-5-tienil)-metoxi]-kinolin	143–145 °C
97.	7-klór-4-[(2,3-dihidro-1,4-benzodioxin-2-il)-metoxi]-kinolin	115–117 °C

Az alábbi, kiválasztott példákban részletesen leírt eljárások mintául szolgálnak a többi példa szerinti vegyület előállítására is.

2. példa

N-[[3-(Trifluor-metil)-fenil]-metil]-4-amino-kinazolin

1,65 g 4-klór-kinazolin, 1,5 g [3-(trifluor-metil)-fenil]-metil-amin és 1,0 g trietil-amin 50 ml etanollal készült elegyét 6 órán át forraljuk. Utána az elegyet lehűtjük, és vízzel mossuk. Az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláljuk, és a maradékot etil-acetát és hexán elegyéből kristályosítjuk. Hozam: 1,0 g, op.: 145–146 °C.

13. példa

7-Klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin

2,97 g (15 mmól) 4,7-diklór-kinolin és 0,50 g (21 mmól) nátrium-hidrid 15 ml dimetil-formamiddal készült elegyéhez hozzácepegtetjük 2,52 g (18 mmól) 1-(2-fluor-fenil)-etanol dimetil-formamiddal készült oldatát. Az adagolás befejezése után az elegyet 4 órán át 160 °C hőmérsékleten tartjuk. Ezután hagyjuk lehűlni, és hozzáadunk további 0,1 g nátrium-hidridet. A reakció lejártszódása után a nátrium-hidrid fölöslegének elbontása céljából az elegyhez óvatosan hozzáadunk néhány csepp vizet. Utána a kapott oldatot vízre öntjük, és etil-acetáttal kirázzuk. Az etil-acetátos részt vízzel háromszor mossuk, megszáritjuk, és az oldószert ledesztilláljuk. A maradék-

ként kapott olajat heptán és etil-acetát elegyéből kristályosítjuk. Hozam: 0,77 g (17,0%), op.: 53–54 °C.

43. példa

5 *4-[1-[4-(tercier-Butil)-fenil]-etoxi]-kinazolin*

0,5 g nátrium-hidrid és 100 ml dimetil-formamid elegyéhez hozzáadunk 2,0 g 1-[4-(tercier-butil)-fenil]-etanolt, és a kapott elegyet 1 órán át szobahőmérsékleten keverjük. Utána hozzáadjuk 1,8 g 4-klór-kinazolin 30 ml dimetil-formamiddal készült oldatát. A kapott elegyet 3 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd jeges vízre öntjük. A vizes elegyet dietil-éterrel kirázzuk, a dietil-éteres részről az oldószert ledesztilláljuk, és a maradékot pentán és etil-acetát elegyéből átkristályosítjuk. Ily módon 0,300 g cím szerinti vegyületet kapunk, Hozam: 90%, op.: 85–86 °C.

56. példa

20 *8-Fluor-4-[2-(3-tienil)-etil]-kinolin*

1,85 g 5-[2-(3-tienil)-etil]-barbitursav és 1,5 g 4-klór-8-fluor-kinolin elegyét 75 percig 150 °C hőmérsékleten tartjuk, majd lehűtjük. A lehűtött elegyhez hozzáadunk 2 g nátrium-hidroxidot és 35 ml vizet, majd a kapott elegyet éjszakán át forraljuk. Ezután a reakcióelegyet lehűtjük, tömény sósavval pH = 1,5-re savanyítjuk, és körülbelül 75 percig gyengén forraljuk. Ezt követően a reakcióelegyet lehűtjük, és diklór-metánnal kirázzuk. A diklór-metános oldatból szűrőpapíron kiszűrjük a vízcseppeket, majd az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláljuk. 30 Az így kapott, körülbelül 2 g súlyú olajos maradékot szilikagélre felvisszük és kromatografáljuk, eluensként diklór-metánt használunk. A terméket tartalmazó frakciókat egyesítjük, és a cím szerinti vegyületet kristályosítjuk. A kapott terméket petroléter és diklór-metán-elegyéből átkristályosítva 0,68 g cím szerinti vegyületet kapunk, op.: 96–97 °C.

A jelen találmány szerinti vegyületek hasznossága

Azt találtuk, hogy a jelen találmány szerinti vegyületeket a gombák, és különösen a növényekre nézve patogén (a növényeket károsító) gombák elleni hatóanyagokként lehet használni. Amikor e vegyületekkel a növények gombás betegségeit kívánjuk kezelni, akkor e hatóanyagokat „a betegség meggátlásához szükséges és növényélettanilag elfogadható mennyiségben” alkalmazzuk.

A jelen leírásban „a betegség meggátlásához szükséges és növényélettanilag elfogadható mennyiség” kifejezés a jelen találmány szerinti valamely vegyület olyan mennyiségét jelenti, amely a leküzdeni kívánt növényi betegség kórokozóját elpusztítja vagy szaporodását meggátolja, de a gazdanövényre nézve nem toxikus számottevő mértékben. Ez a mennyiség általában körülbelül 1 ppm és 1000 ppm között, és előnyösen 10 ppm és 500 ppm között van. A hatóanyag szükséges koncentrációjának pontos értéke a leküzdeni kívánt gombás betegségtől, az alkalmazott készítmény típusától, az alkalmazás módjától, az adott növényfajtól, az éghajlati viszonyoktól és más, hasonlóktól függően változik. E hatóanyagokat általában 0,28 kg/ha és 4,48 kg/ha közötti

menyiségben alkalmazzuk. A jelen találmány szerinti vegyületeket arra is felhasználhatjuk, hogy a tárolóhelyen levő magvakat és más, nem a növényhez kötött helyeket megvédjük a gombás fertőzésektől.

Melegházi vizsgálatok

A jelen találmány szerinti vegyületek fungicid hatásának erősségét az alábbi, laboratóriumi körülmények között elvégzett kísérletekkel határozzuk meg.

Szűrővizsgálat a növények kórokozóival szemben megnyilvánuló hatás mérésére

Ezzel a vizsgálattal határozzuk meg, milyen mértékű hatást fejtenek ki a jelen találmány szerinti vegyületek a különféle növényi betegségeket kiváltó mikroorganizmusokkal szemben.

A vizsgálandó vegyületeket tartalmazó készítményt úgy állítjuk elő, hogy 50 mg vizsgálandó vegyületet feloldunk 1,25 ml oldószerben. Ezt az oldószert úgy készítjük elő, hogy 50 ml Tween 20 jelzésű (polietilén-20-szorbitán-monolaurát) emulgeálószerrel összekeverünk 475 ml acetonnal és 475 ml etanollal. A vizsgálandó vegyületnek ezzel az oldószerral készült, fent említett oldatát ionmentesített vízzel 125 ml térfogatra hígítjuk. Az így kapott készítményben a vizsgálandó vegyület koncentrációja 400 ppm. Ennél kisebb koncentrációjú készítményeket úgy állíthatunk elő, hogy a fenti oldószert plusz felületaktív anyag keverékkel sorozathígítást készítünk.

A vizsgálandó vegyületet tartalmazó készítményt úgy alkalmazzuk, hogy a növények leveleire permetezzük. Az alábbiakban megadjuk, milyen gazdanövényeken és milyen növénykárosító kórokozókkal végezzük a vizsgálatokat.

KÓROKOZÓ	Jelzés a következő táblázatokban	Gazdanövény
Erysiphe graminis tritici (lisztharmat)	A	búza
Pyricularia oryzae (rizsbarnulás)	B	rizs
Puccinia recondita tritici (vöröszrozsda)	C	búza
Botrytis cinerea (szürkepenész)	D	szőlőszemek
Pseudoperonospora cubensis (tökperonoszpóra)	E	tök
Cercospora beticola (levélfoltosság)	F	cukorrépa
Venturia inaequalis (alma ventúriás varasodása)	G	almacsemete
Septoria tritici (széptóriás levélfoltosság)	H	búza

A vizsgálandó vegyületet tartalmazó készítményt addig permetezzük a gazdanövény teljes levélfelületére (vagy a levágott bogyós gyümölcsökre), míg a folyadék el nem kezd lecsurogni. E célból a gazdanövényeket tartalmazó cserepeket egyenként feltesszük egy elszívó fülkében felállított, forgatható állványra, és a vizsgálandó vegyületet tartalmazó oldattal bepermetezzük a levelek teljes felületét. Ezután hagyjuk a növényeket megszáradni, majd 2–4 órán belül a megfelelő kórokozóval megfertőzzük őket. A vizsgált vegyületeknek a betegség leküzdésében megnyilvánuló hatékonyságát az alábbi jelölésekkel adjuk meg:

- 0 az adott mikroorganizmusra nem vizsgáltuk
- 400 ppm hatóanyag-koncentráció mellett 0–19%-os gátlás
- + 400 ppm hatóanyag-koncentráció mellett 20–89%-os gátlás
- ++ 400 ppm hatóanyag-koncentráció mellett 90–100%-os gátlás
- +++ 100 ppm hatóanyag-koncentráció mellett 90–100%-os gátlás.

Az alábbi I. táblázatban megadjuk a jelen találmány szerinti néhány jellemző vegyülettel a fent leírt vizsgálatban kapott eredményeket.

I. táblázat

Példa száma	A	B	C	D	E	F	G	H
1	++	–	–	–	–	–	–	+
2	++	++	+++	–	+++	+	–	+++
3	+	+	–	–	++	0	0	0
4	–	–	–	–	–	0	0	0
5	–	+	+	–	++	++	–	+
6	+++	+++	++	–	+	0	0	0
7	++	–	–	–	–	0	0	0
8	+	+	+	–	–	0	0	0
9	++	+	+	–	++	0	0	0
10	+++	++	+	–	+	–	–	–
11	+	+	–	–	+	0	0	0
12	+	++	++	–	++	++	+	+
13	+++	++	+	–	+++	–	–	–
14	+++	–	–	–	–	–	–	–
15	+++	+	++	–	+++	++	–	+
16	+	–	–	–	++	+	–	+
17	–	+	+	–	+	0	0	0
18	+	+	++	–	++	+	–	–
19	–	+	+	–	+	–	–	–
20	++	+	+	–	–	0	0	0
21	+	+	–	–	–	–	–	–
22	++	++	++	–	+++	0	0	0
23	+	+	++	–	+	0	0	0

Példa száma	A	B	C	D	E	F	G	H
24	-	+	-	-	-	0	0	0
25	++	++	++	-	++	0	0	0
26	-	-	-	-	+	0	0	0
27	+++	++	+	-	++	0	0	0
28	+	-	-	-	-	0	0	0
29	-	-	-	-	-	0	0	0
30	++	-	-	-	-	-	-	++
31	++	+	-	-	++	+	-	-
32	-	+	+	-	++	+	-	-
33	+	+	++	-	++	+	+	-
34	++	++	+	-	+	0	0	0
35	+++	++	+	-	++	0	0	0
36	++	+	-	-	-	0	0	0
37	-	+	-	-	++	0	0	0
38	+	-	-	-	-	0	0	0
39	++	-	-	-	-	-	-	-
40	+	+	-	-	+	-	-	-
41	+	+	++	-	++	-	+++	+++
42	-	+	-	-	-	0	0	0
43	++	+	+	-	+	-	-	+
44	-	-	-	-	-	0	0	0
45	-	+	+	-	+	+	-	+
46	+	+	+	-	+	+	+	+
47	+	-	-	-	-	0	0	0
48	-	-	-	-	-	0	0	0
49	+	+	+	-	++	0	0	0
50	+	++	+	-	++	0	0	0
51	+	++	+	-	+	0	0	0
52	+	-	-	-	-	0	0	0
53	-	-	-	-	-	0	0	0
54	-	-	-	-	-	0	0	0
55	+++	+	-	-	+	+	-	+++
56	-	+++	+++	-	+	-	+++	-
57	-	+	+	-	++	+	-	-
58	+	+	++	-	++	+	-	-
59	+	-	+	-	-	0	0	0
60	+	+++	+++	-	+++	0	0	0
61	+	++	++	-	+++	+	-	-
62	+	-	-	-	-	0	0	0
63	-	-	-	0	++	0	0	0
64	+	+	-	-	-	0	0	0
65	-	+	-	-	-	0	0	0
66	-	-	-	-	+	0	0	0
67	-	+	+	-	-	0	0	0

Példa száma	A	B	C	D	E	F	G	H
68	-	-	-	-	-	0	0	0
69	-	+	++	-	+	0	0	0
70	+	++	++	-	++	0	0	0
71	-	+	+	-	+++	-	-	-
72	++	++	++	-	++	0	0	0
73	+++	+++	+++	-	+++	0	0	0
74	+	++	+	-	++	0	0	0
75	+++	+	+	-	-	0	0	0
76	++	++	+	-	+	0	0	0
77	+++	++	++	+	+	0	0	0
78	+++	+	+	-	+	0	0	0
79	-	-	-	-	-	0	0	0
80	+	-	-	-	-	0	0	0
81	-	+	-	-	++	0	0	0
82	+	-	-	-	-	0	0	0
83	-	-	-	-	-	0	0	0
84	+	-	-	-	-	0	0	0
85	+	+	+	-	++	0	0	0
86	-	-	-	-	-	0	0	0
87	+	++	-	-	-	0	0	0
88	-	-	-	-	-	0	0	0
89	-	-	-	-	+	0	0	0
90	-	+	-	-	-	0	0	0
91	+	+	+	-	+	0	0	0
92	++	-	-	-	-	0	0	0
93	-	-	-	-	-	0	0	0
94	+	+	+	-	++	0	0	0
95	+	-	-	-	-	0	0	0
96	-	+	-	-	-	0	0	0
97	+	+	-	-	0	0	0	0

A jelen találmány szerinti jellemző vegyületek különféle kórokozókra kifejtett hatását további melegebb kísérletekben vizsgáljuk. A vegyületekből az első vizsgálat ismertetése során leírt módon készítményt állítunk elő, és ezt ugyanúgy a levelekre permetezzük. Az eredményeket az alábbi, II. táblázatban foglaljuk össze, ahol a hatás erősségét az első kísérlet ismertetése során leírt jelölésekkel adjuk meg és az alábbi, további rövidítéseket használjuk:

- A búza-lisztharmat
- B rizsbamulás
- 55 I paradicsomvész
- J szőlő-peronoszpóra
- G alma venturiás varasodása
- H búza vörösrózda
- K rizs rizoktóniás hüvelyfoltosság
- 60 L alma-lisztharmat.

II. táblázat

Vegyület, példa száma	A	B	I	J	G
2	0	+	+++	+++	0
5	0	0	+++	++	0
6	0	-	0	0	0
10	+++	0	0	0	0
12	0	0	+++	+++	0
13	+++	+	+	++	0
14	+++	0	0	0	0
15	+++	0	-	++	+
16	+	0	0	0	0
27	+++	0	0	0	0
30	+	0	0	0	0
34	+++	0	0	0	0
35	+++	0	0	0	0
58	0	0	+	+	0
61	0	0	++	++	0
73	0	0	0	++	0
75	++	0	0	0	0
78	+++	0	0	0	0

III. táblázat

Vegyület, példa száma	H	C	K	L
2	0	++	0	0
5	0	0	0	0
10	0	0	0	0
12	0	0	0	0
13	+	0	+	++
14	0	0	0	0
15	0	+	0	0
16	0	0	0	0
30	0	0	0	0
34	0	0	0	0
35	0	0	0	0
58	0	0	0	0
61	0	0	0	0

Szabadföldi vizsgálatok

Szabadföldi körülmények között megvizsgáljuk a 7-klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolinnak különféle növénypatogén kórokozókkal szemben megnyilvánuló hatását. Az alábbi táblázatban adjuk meg, milyen gazdanövényeken, és milyen kórokozókkal szemben mutatott e vegyület hatást.

Vegyület, példa száma	Haszonnövény	Kórokozó
5	árpa	Rhynchosporium secalis Pyrenophora teres Erysiphe graminis hordei
		tök
10	búza	Pseudocercospora herpotrichoides Erysiphe graminis hordei

Kombinációs készítmények

Ismeretes, hogy a gombás betegségek kórokozói idővel rezisztenssé válnak a fungicid hatóanyagokkal szemben. Amikor kialakulnak egy fungicid hatóanyaggal szemben rezisztens törzsek, akkor a betegség leküzdése érdekében a fungicid hatóanyagot egyre növekvő mennyiségben kell alkalmazni. Abból a célból, hogy lelassítsuk az új fungicid hatóanyaggal szembeni rezisztencia kialakulását kívánatos, hogy az új fungicid hatóanyagot más fungicid hatóanyagokkal kombinálva alkalmazzuk. Ennek megfelelően, a jelen találmány tárgya továbbá olyan fungicid készítmény, amely hatóanyagként legalább 1 tömeg%-nyi mennyiségben egy (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, egy további fungicid hatóanyag kíséretében.

E második fungicid hatóanyagként szóba jöhet valamely, alábbi csoportba tartozó vegyület:

1. a nitrogénatomon helyettesített azolok, például a propiconazole, triademefon, flusilazol, diniconazole, ethyltrianol, myclobutanil és prochloraz;
2. pirimidin-származékok, mint például a fenarimol és nuarimol;
3. morfolin-származékok, mint például fenpropimorph és tridemorph;
4. piperazin-származékok, mint például a triforin; és
5. piridin-származékok, mint például a pyrifenoax.

A fenti öt osztályba sorolható valamennyi fungicid hatóanyag úgy fejt ki hatását, hogy gátolja a szteroidok bioszintézisét. Más mechanizmus szerint ható, további, szóba jöhető fungicid hatóanyagok a következők:

6. ditiokarbamátok, mint például a maneb és mancozeb;
7. ftálimid-származékok, mint például a captafol;
8. izoftálsav-nitritek, mint például a chlorothalonil;
9. dikarboximidek, mint például az iprodion;
10. benzimidazol-származékok, mint például a benomyl és carbendazin;
11. 2-amino-pirimidin-származékok, mint például az ethirimol;
12. karboxamidok, mint például a carboxin; és
13. dinitro-fenolok, mint például a dinocap.

A jelen találmány szerinti fungicid hatású kombinációs készítmények legalább 1 tömeg%-nyi, rendszerint azonban 20 tömeg% és 80 tömeg% közötti, és általában 50 tömeg% és 75 tömeg% közötti mennyiségű (I) általános képletű vegyületet tartalmaznak.

A feregirtő és rovarirtó hatás szűrővizsgálata

Az 1–63. példa szerinti vegyületek feregirtó és rovarirtó hatását a következő szűrővizsgálatban határoztuk meg.

A vizsgálandó vegyületekből úgy állítjuk elő a vizsgálati készítményeket, hogy feloldjuk azokat acetone és alkohol 50:50 arányú olyan elegyében, amely literenként 23 g „Toximul R” jelzésű, és 13 g „Toximul S” jelzésű, szulfonát típusú, nemionos emulgeálószerkeveréket is tartalmaz.

Kétfoltos takácsatkákat (*Tetranychus urticae* Koch) és uborka-levéltetveket (*Aphis gossypii* Glover) töknővény szikleveleire helyezünk, és hagyjuk azokat a levél mindkét felszínén megtelepedni. Az ugyanazon kezelőedényben tartott, további növényegyedeket nem fertőzzük meg. Ezután egy -7×10^4 Pa túlnyomással működő – De Vilbiss-féle porlasztó permetező segítségével 5 ml vizsgálati oldatot permetezünk a levelekre. A permetezést a levelek mindkét oldalán a lé kezdődő lecsurgásáig folytatjuk, majd a növényeket 1 órán át száradni hagyjuk. Ezután a növényekről levágunk két darab nem fertőzött levelet, és ezeket egy „déli sereghernyókat” (*Spodopetra eridania* Cramer, bagolylepkék családja) tartalmazó Petri-csészébe tesszük.

Az „őszi kukorica-gyökérfúróval” (*Diabrotica undecimpunctata howardi* Barber, levélbogarak családja) szemben megmutatózó hatást úgy vizsgáljuk, hogy egy körülbelül 30 g befogadóképességű műanyag edénybe bemérünk 2 ml csapvizet, beleteszünk egy beázott kukoricaszemet, és hozzáadunk 15 g száraz, homokos talajt. A talajt a vizsgálandó vegyület meghatározott koncentrációjú oldatával kezeljük, majd 6–12 órás száradás után minden edénybe beleteszünk 5 db, második-harmadik lárvállapotú „kukorica-gyökérfutó”-lárvát, az edényeket lefedjük, és 23 °C hőmérsékleten tároljuk. Bizonyos idő múlva meghatározzuk a %-os pusztulási arányt. Az eredményeket az alábbi, IV. táblázatban adjuk meg, ahol a következő jelöléseket alkalmazzuk:

M „kukorica-gyökérfúró”

N „déli sereghernyó”

O kétfoltos takácsatka

P uborka-levéltetű.

IV. táblázat

Feregirtó és rovarirtó hatás vizsgálata

Vegyület, példa száma	M, hatóanyag mennyisége, ppm	M, gátolás, %	N, O és P, hatóanyag mennyisége, ppm	N, gátolás, %	O, gátolás, %	P, gátolás, %
1	24,00	0	400	0	0	0
2	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	0	0
3	12,00	0	200	0	0	0
4	12,00	0	200	0	0	0

Vegyület, példa száma	M, hatóanyag mennyisége, ppm	M, gátolás, %	N, O és P, hatóanyag mennyisége, ppm	N, gátolás, %	O, gátolás, %	P, gátolás, %	
5	12,00	0	200	0	0	0	
	24,00	0	400	0	0	0	
10	24,00	0	400	0	0	0	
7	24,00	0	400	0	0	0	
8	24,00	0	400	0	80	0	
9	24,00	0	400	0	0	0	
15	10	24,00	0	400	0	0	0
	11	24,00	0	400	0	0	0
		12,00	0	200	0	0	0
20	12	24,00	0	400	0	0	0
		12,00	0	200	0	0	0
	13	24,00	0	400	0	50	0
	14	24,00	0	400	0	0	0
25	15	12,00	0	200	0	0	0
		24,00	0	400	0	0	0
	16	24,00	0	400	0	0	0
	17	12,00	0	200	0	0	0
30		24,00	0	400	0	0	0
	18	12,00	0	200	0	0	0
	19	12,00	0	200	0	0	0
	20	24,00	0	400	0	100	0
35		12,00	0	200	0	0	0
	21	24,00	0	400	0	0	0
	22	24,00	0	400	0	0	0
	23	24,00	0	400	0	0	0
40	24	24,00	0	400	0	0	0
	25	24,00	0	400	0	90	90
		12,00	0	200	80	50	0
45	26	24,00	0	400	0	0	0
		12,00	0	200	60	0	0
	27	24,00	0	400	0	0	0
	28	24,00	0	400	100	0	0
50	29	24,00	0	400	0	0	0
	30	12,00	0	200	0	0	0
		12,00	0	200	0	0	0
		24,00	0	400	0	0	0
55	32	12,00	0	200	0	0	0
		24,00	0	400	0	0	0
	33	24,00	0	400	0	0	0
		12,00	0	200	0	0	0
60	34	24,00	0	400	0	0	0

Vegyület, példaszáma	M, hatóanyag mennyisége, ppm	M, gátolás, %	N, O és P, hatóanyag mennyisége, ppm	N, gátolás, %	O, gátolás, %	P, gátolás, %
35	24,00	0	400	0	0	0
36	24,00	0	400	0	0	0
37	24,00	0	400	0	0	0
38	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	0	0
39	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	0	0
40	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	0	0
41	12,00	0	200	0	0	0
	24,00	0	400	0	0	0
42	12,00	0	200	0	0	0
	24,00	0	400	0	0	0
43	12,00	0	200	0	100	40
	24,00	0	400	0	100	20
44	12,00	0	200	0	0	0
	24,00	0	400	0	0	0
45	12,00	0	200	0	0	0
	24,00	0	400	0	0	0
46	12,00	0	200	0	0	0
	24,00	0	400	0	0	0
47	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	40	0	0
48	12,00	0	200	0	0	0
49	12,00	0	200	0	0	0
	24,00	0	400	0	0	0
50	24,00	0	400	0	0	0
51	24,00	0	400	0	0	0
52	24,00	0	400	0	0	0
53	24,00	0	400	0	0	0
54	12,00	0	200	0	0	0
	24,00	0	400	0	0	0
55	24,00	0	400	0	0	0
56	24,00	0	400	0	0	0
57	24,00	0	400	0	0	0
58	12,00	0	200	0	0	0
59	24,00	0	400	0	0	0
60	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	80	0	0
61	12,00	0	200	0	0	0
62	24,00	0	400	0	0	0

Vegyület, példaszáma	M, hatóanyag mennyisége, ppm	M, gátolás, %	N, O és P, hatóanyag mennyisége, ppm	N, gátolás, %	O, gátolás, %	P, gátolás, %
63	24,00	0	400	0	0	0
64	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	100	80	100
65	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	0	80
66	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	0	0
67	24,00	0	400	0	0	0
68	24,00	0	400	0	0	0
69	24,00	0	400	0	0	0
70	24,00	0	400	0	0	0
71	24,00	0	400	0	0	0
72	24,00	0	400	0	40	80
	12,00	0	200	0	0	0
73	24,00	0	400	100	0	0
	12,00	0	200	0	0	0
74	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	0	0
75	24,00	0	400	0	0	0
76	24,00	0	400	0	0	80
	12,00	0	200	0	0	0
77	24,00	0	400	0	0	0
78	24,00	0	400	0	0	0
79	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	0	40
80	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	80	100
81	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	100	0	0
82	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	0	0
83	24,00	0	400	0	0	80
	12,00	0	200	0	0	0
84	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	0	0
85	24,00	0	400	0	0	0
	12,00	0	200	0	0	0
86	12,00	0	200	0	0	0
87	24,00	0	400	0	0	0
88	24,00	0	400	0	0	0
89	24,00	0	400	0	0	0

Vegyület, példa száma	M, hatóanyag mennyisége, ppm	M, gátolás, %	N, O és P, hatóanyag mennyisége, ppm	N, gátolás, %	O, gátolás, %	P, gátolás, %
90	24,00	0	400	0	0	0
91	24,00	0	400	0	0	0
92	24,00	0	400	0	0	0
93	24,00	0	400	0	0	0
94	24,00	0	400	0	0	0
95	24,00	0	400	60	0	80
	12,00	0	200	100	0	0
96	24,00	0	400	0	0	0
97	24,00	0	400	0	0	0

A jelen találmány szerinti vegyületeket alkalmazhatjuk más rovarirtó szerekkel és feregirtó szerekkel, például karbamátokkal, foszfátokkal és piretroidokkal kombinálva is, így szélesebb hatásspektrumot érhetünk el, illetve megakadályozhatjuk vagy késleltethetjük a rezisztencia kialakulását.

Készítmények

A jelen találmány szerinti vegyületeket készítmények formájában alkalmazzuk, a találmány tárgyát képezik az olyan fungicid készítmények is, amelyek hatóanyagként a jelen találmány szerinti valamely vegyületet tartalmaznak, egy növényélettanilag elfogadható, semleges vivőanyag kíséretében. E készítmények lehetnek tömény formában, ezeket a felhasználás előtt vízben diszpergáljuk, vagy pedig por vagy granulátum formájában, amelyeket további kezelés nélkül alkalmazunk. A jelen találmány szerinti készítményeket a mezőgazdasági vegyszerek előállításánál szokásosan alkalmazott, önmagában ismert módszerekkel és receptúrák szerint készítjük el, e készítmények azonban újak és fontosak, miután hatóanyagként a jelen találmány szerinti vegyületeket tartalmaznak. Mindenesetre, bizonyos mélységig itt megadjuk e készítmények elkészítésének módját, hogy ezáltal egy mezőgazdasági vegyszerekkel foglalkozó vegyész könnyen elő tudjon állítani bármely ilyen, kívánt készítményt.

A növényvédelemben felhasznált diszperziók, amelyekben a jelen találmány szerinti vegyületeket alkalmazzuk, leggyakrabban vizes szuszpenziók vagy emulziók, amelyeket e vegyületek tömény készítményeiből állítunk elő. Az ilyen vízben oldható, vízben szuszpendálható vagy vízben emulgeálható készítmények vagy szilárd halmazállapotú anyagok (ezeket általában nedvesíthető poroknak nevezzük), vagy pedig folyékony halmazállapotú anyagok (amelyeket általában emulgeálható koncentrátumokként vagy vizes szuszpenziókként említünk). A nedvesíthető porok, amelyeket vízben diszpergálható granulátumokká is tömöríthetünk, a hatóanyag, egy semleges vivőanyag és felü-

letaktív anyagok alaposan összekevert, finom eloszlású keveréke. A hatóanyag koncentrációja általában körülbelül 10 tömeg% és körülbelül 90 tömeg% között van. A semleges vivőanyagot általában az attapulgit agyagok, a montmorillonit agyagok, diatómaföldök és a tisztított szilikátok köréből választjuk ki. Jó hatású felületaktív anyagok (amelyek a nedvesíthető porkészítmény körülbelül 0,5% és körülbelül 10% közötti részét teszik ki) például a szulfonált ligninek, a kondenzált naftalin-szulfonátok, a naftalin-szulfonátok, az alkil-benzol-szulfonátok, az alkil-szulfátok és a nemionos felületaktív anyagok, mint például az alkil-fenolok etilén-oxiddal képzett adduktjai.

A jelen találmány szerinti vegyületek emulgeálható koncentrátumai az adott vegyület egy alkalmas mennyiségét, például a folyadék teljes súlyára számítva körülbelül 10 tömeg% és körülbelül 50 tömeg% közötti mennyiségét tartalmazzák, egy semleges vivőanyagban feloldva. Ez a semleges vivőanyag lehet egy vízzel elegyíthető oldószer, vagy pedig egy vízzel nem elegyíthető szerves oldószer és emulgeálószer keveréke. Alkalmas szerves oldószer például az aromás oldószer, különösen a xilolok, továbbá a kőolaj-párlatok, különösen a magas forrpointú, naftalin-tartalmú és olefinos frakciók, mint például a nehéz aromás párlatok. Használhatunk más szerves oldószereket is, például terpénszerű oldószereket, mint például rozin-származékokat, valamint komplex alkoholokat is, mint például 2-etoxi-etanol. Az emulgeálható koncentrátumokhoz használható emulgeálószerkeket a szokásos, például a fentiekben említett nemionos felületaktív anyagok köréből választjuk ki.

A vizes szuszpenziók a jelen találmány szerinti, vízben nem oldható vegyületeknek egy vizes közegben diszpergált, 5 tömeg% és 50 tömeg% közötti koncentrációjú szuszpenziói. A szuszpenziókat úgy készítjük el, hogy a hatóanyagot finoman elporítjuk, és erélyesen összekeverjük a vivőanyaggal, amely vízből és valamely fent említett felületaktív anyagból áll. A készítményhez semleges összetevőket, például szerves sókat vagy szintetikus vagy természetes eredetű mézgákat is adhatunk, hogy így megnöveljük a vizes vivőanyag sűrűségét és viszkozitását. Gyakran igen jó hatású, ha az anyag elporítását és keverését egyidejűleg végezzük, és így készítjük el a vizes keveréket. A homogenizálást például aprító malomban, golyós malomban vagy dugattyús berendezésben végezhetjük el.

A jelen találmány szerinti vegyületeket granulátum-készítmények formájában is alkalmazhatjuk, ezeket különösen jól használhatjuk a talaj kezelésére. A granulátum-készítmények egy semleges vivőanyagban diszpergált formában 0,5 tömeg% és 10 tömeg% közötti mennyiségű hatóanyagot tartalmaznak, a vivőanyag teljes egészében vagy nagyrészt agyagból vagy valamely más, hasonló, olcsó anyagból áll. Az ilyen készítményeket általában úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot feloldjuk egy alkalmas oldószerben és az oldatot felvisszük egy – megfelelő, körülbelül 0,5 mm és 3 mm közötti méretű részecskékké formált – hordozó-

ra. Az ilyen készítményeket úgy is előállíthatjuk, hogy a hatóanyagot és a vivőanyagot péppé vagy kenőccsé gyúrjuk, majd aprítás és szárítás útján nyerjük a kívánt részecskeméretű granulátumot.

A jelen találmány szerinti vegyületeket tartalmazó porkészítményeket egyszerűen úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot elporított formában alaposan összekeverjük egy alkalmas, a mezőgazdaságban szokásosan alkalmazott por alakú vivőanyaggal, például kaolin agyaggal, vulkanikus kőzetörleménnyel vagy más, hasonlókkal. A porok célszerűen körülbelül 1% és körülbelül 10% közötti mennyiségű hatóanyagot tartalmaznak. Az alábbiakban megadjuk a jelen találmány szerinti két jellemző készítmény összetételét.

A) Emulgeálható koncentrátum

7-Klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin	12,5%
„EXXON 200” (naftalinvázis oldószer)	83,5%
„TOXIMUL D” (nemionos/anionos felületaktív keverék)	3,0%
„TOXIMUL H” (nemionos/anionos felületaktív keverék)	1,0%.

B) Vizes szuszpenzió

7-Klór-4-[1-(2-fluor-fenil)-etoxi]-kinolin	12,5%
„MAKON 10” (10 mól etilén-oxiddal készült nonil-fenol-típusú felületaktív anyag)	1,0%
„ZEOSYL 200” (szilícium-dioxid)	1,0%
„AF-100” (szilikon-alapú habzágátló)	0,2%
„POLYFON H” (ligno-szulfonát, diszpergálószer)	0,2%
2% xantán-mézga oldat	10,0%
csapvíz	75,1%.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Fungicid rovarirtó és féregirtó készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként legfeljebb 95 tömeg% mennyiségben valamely (I) általános képletű, ahol

R^3 és R^4 jelentése egymástól függetlenül halogénatom vagy trifluor-metil-csoport,

Y jelentése nitrogénatom vagy CR^5 általános képletű csoport, ahol

R^5 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

Z jelentése oxigénatom, NR^6 általános képletű csoport, kénatom, szulfonilcsoport vagy CR^7R^8 általános képletű csoport, ahol

R^6 jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomot tartalmazó alkilcsoport vagy 2–4 szénatomot tartalmazó alkanoilcsoport,

R^7 és R^8 jelentése hidrogénatom vagy

R^7 és R^8 közül az egyik R^9 és R^{10} közül az egyikkel együttesen egy kettőskötést képez,

R^9 és R^{10} jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–3 szénatomot tartalmazó alkilcsoport vagy adott esetben halogénatommal vagy acetilcsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport, és

Ar jelentése adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált 3–8 szénatomot tartalmazó cikloalkilcsoport, naftilcsoport, 2,3-dihidro-1,4-benzodioxin-2-il-csoport,

5. adott esetben halogénatommal helyettesített furilcsoport, tienilcsoport vagy (c) általános képletű csoport, ahol

R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} és R^{16} jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomot tartalmazó alkoxilcsoport vagy fenilcsoport, azzal a megkötéssel, hogy

R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} és R^{16} közül legalább kettőnek a jelentése hidrogénatom,

15. vegyületet, savaddíciós sóját vagy az Y helyén CR^5 általános képletű csoportot tartalmazó ilyen vegyület N-oxidját tartalmazza, legalább egy növényélettanilag elfogadható vivőanyag kíséretében.

(Elsőbbsége: 1989. 01. 27.)

20. 2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként valamely (I) általános képletű, ahol

R^3 és R^4 jelentése egymástól függetlenül halogénatom vagy trifluor-metil-csoport, ahol

R^5 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

25. Z jelentése oxigénatom, NR^6 általános képletű csoport vagy CR^7R^8 általános képletű csoport, ahol

R^6 jelentése hidrogénatom, 1–4 szénatomot tartalmazó alkilcsoport vagy acetilcsoport,

30. R^7 és R^8 jelentése hidrogénatom,

R^9 és R^{10} jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–3 szénatomot tartalmazó alkilcsoport vagy adott esetben halogénatommal vagy acetilcsoporttal helyettesített fenilcsoport,

35. Ar jelentése 3–8 szénatomos cikloalkilcsoport, naftilcsoport, adott esetben halogénatommal helyettesített furilcsoport, tienilcsoport vagy (c) általános képletű csoport, ahol

R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} és R^{16} jelentése egymástól függetlenül, hidrogénatom, halogénatom, 1–6 szénatomot tartalmazó alkilcsoport, halogénezett 1–4 szénatomot tartalmazó alkilcsoport; vagy fenilcsoport, azzal a megkötéssel, hogy

R^{12} , R^{14} , R^{15} és R^{16} közül legalább kettőnek a jelentése hidrogénatom,

vegyületet, savaddíciós sóját vagy az Y helyén CR^5 általános képletű csoportot tartalmazó ilyen vegyület N-oxidját tartalmazza.

(Elsőbbsége: 1988. 01. 29.)

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként valamely olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol

Y jelentése nitrogénatom.

(Elsőbbsége: 1989. 01. 27.)

4. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként valamely olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol

Z jelentése NR^6 általános képletű csoport.

(Elsőbbsége: 1989. 01. 27.)

5. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként valamely olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol

Z jelentése oxigénatom.

(Elsőbbsége: 1989. 01. 27.)

6. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként valamely olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol

R³ jelentése klóratom.

(Elsőbbsége: 1989. 01. 27.)

7. Eljárás az (I) általános képletű, ahol

R³, R⁴, Y, Z, R⁹, R¹⁰ és Ar jelentése az 1. igénypontban megadott, azzal a megkötéssel, hogy

a) ha Y jelentése CR⁵ általános képletű csoport, és Z jelentése NR⁶ általános képletű csoport, akkor R⁴ jelentése klóratom vagy fluoratom, vagy pedig Ar jelentése (c) általános képletű csoport, ahol R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ és R¹⁶ közül az egyiknek a jelentése 1–4 szénatomot tartalmazó alkoxicsoprot,

b) ha R³ és R⁴ jelentése egyaránt hidrogénatom,

Y jelentése nitrogénatom, és

Z jelentése NR⁶ általános képletű csoport, akkor

Ar jelentése naftilcsoport vagy (c) általános képletű csoport, ahol

R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ és R¹⁶ közül az egyiknek a jelentése fenilcsoport, halogénezett 1–4 szénatomot tartalmazó alkoxicsoprot vagy

c) Z jelentése oxigénatom, NR⁶ vagy CR⁷R⁸ általános képletű csoport,

vegyületek, savaddíciós sóik és Y helyen CR⁵ általános

képletű csoportot tartalmazó vegyületek N-oxidjának előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

a) valamely (II) általános képletű, ahol

R³, R⁴, R⁵ és Y jelentése az (I) általános képletre

5 megadott,

vegyületet egy erős bázis jelenlétében egy (III) általános képletű, ahol

R⁹, R¹⁰ és Ar jelentése az (I) általános képletre meg-

10 adott,

alkohollal kondenzálunk, és így olyan (I) általános

képletű vegyületet állítunk elő, ahol

Z jelentése oxigénatom, vagy

b) valamely, a fentiekben meghatározott (II) általános

15 képletű vegyületet egy (V) általános képletű, ahol R⁶ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomot tartalmazó alkilcsoport, és

R⁹, R¹⁰ és Ar jelentése az (I) általános képletre meg-

20 adott,

aminnal reagáltatunk, és így olyan (I) általános

képletű vegyületet állítunk elő, ahol

Z jelentése NR⁶ általános képletű csoport, vagy

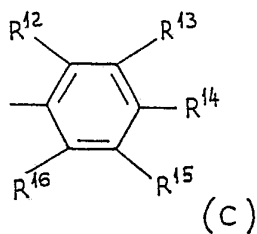
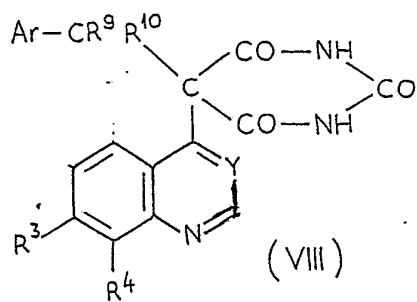
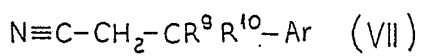
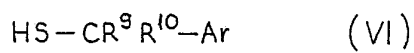
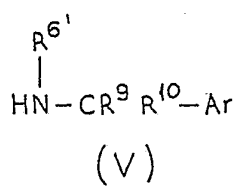
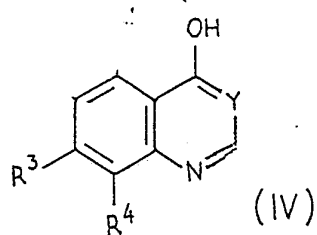
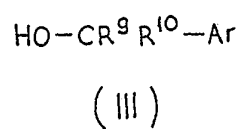
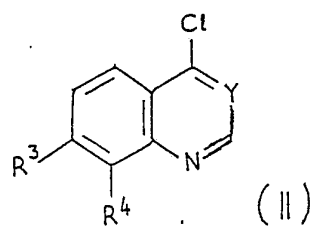
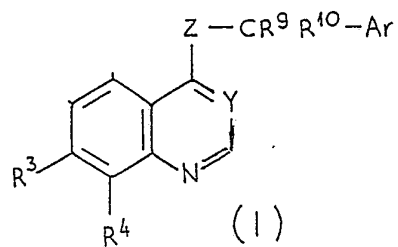
c) valamely (VIII) általános képletű vegyületet elhid-

25 rolizálunk, és a kapott vegyületet dekarboxilezzük, és így olyan (I) általános képletű vegyületet állítunk elő, ahol

Z jelentése CR⁹R¹⁰ általános képletű csoport, – az így kapott (I) általános képletű vegyületet kívánt esetben savaddíciós sóvá vagy Y helyén CR⁵ általános képletű csoportot tartalmazó vegyületet N-oxiddá alakítjuk.

30

(Elsőbbsége: 1989. 01. 27.)



A-reakcióvázlalt

