

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

203 875 B

(21) A bejelentés száma: 1653/87
(22) A bejelentés napja: 1987.04.15.
(30) Elsőbbségi adatok:
86/09454 1986.04.17. GB
86/30825 1986.12.23. GB

(51) Int. Cl.⁵

C 07 D 213/62

C 07 D 239/32

A 01 N 43/40

A 01 N 43/54

(40) A közzététel napja: 1987.10.28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1991.10.28. SZKV 91/10

(72) Feltalálók:

Anthony, Vivienne Margaret, Bracknell, Berkshire (GB)
Clough, John Martin, Bracknell, Berkshire (GB)
dr. Crowley, Patrick Jelf, Bracknell, Berkshire (GB)
De Fraine, Paul John, Bracknell, Berkshire (GB)
Ferguson, Ian, Blackley, Manchester (GB)
Godfrey, Christopher Richard Ayles, Bracknell,
Berkshire (GB)
Hutchings, Michael Gordon, Blackley, Manchester (GB)

(73) Szabadalmaz:

Imperial Chemical Industries Plc.,
London (GB)

(54) **Eljárás akrilsav-származékok előállítására és hatóanyagként
akrilsav-származékokat tartalmazó fungicid, inszekticid, nematocid és növényi
növekedést szabályozó készítmények**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárással olyan akrilsavszárma-
zékokat és azok sztereoizomerjeit állítják elő, amelyek
(I) általános képletében

R¹ és R² 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent,

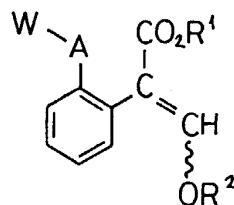
A oxigénatomot vagy -S(O)_n-csoportot jelent, amely-
ben n értéke 0, 1 vagy 2 és

W jelentése kinolilcsoport,

1-4 halogénatommal szubsztituált piridilcsoport
vagy N-oxidja, egy nitrocsoporttal és egy halogén-
ezett 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált
piridilcsoport,

1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-,
halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, ciano-, nitro-,
amino-, formamido-, 1-4 szénatomos alkanoil-,
benzil-oxi-karbonil-, fenil- vagy (1-4 szénatomos
alkoxi)-karbonil-csoporttal vagy a benzolgyűrűn
adott esetben 1-(metoxi-karbonil)-2-metoxi-etenil-
szubsztituenset hordozó fenoxicsoporttal egyszere-
sen szubsztituált piridilcsoport,
egy halogénatommal és egy 1-4 szénatomos alkil-,
halogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy fenoxi-

csoporttal szubsztituált piridilcsoport, egy vagy két
halogénatommal szubsztituált pirimidinilcsoport,
egy halogénatommal és egy halogénezett 1-4
szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos alkilcso-
porttal szubsztituált pirimidinilcsoport, vagy



(I)

A leírás terjedelme: 28 oldal (ezen belül 6 ábra)

HU 203 875 B

1-4 szénatomos alkoxicsoporttal, fenilcsoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben egy halogén-, ciano- vagy nitro-szubsztituens hordozó fenoxicsoporttal egyszerűen szubsztituált pirimidinilcsoport, és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz,

azzal a feltétellel, hogy ha A oxigénatomot és R¹ és R² egyaránt metilcsoportot jelent, W jelentése (trifluor-metil)-piridil-csoporttól eltérő.

A találmány tárgya eljárás új akrilsavszármazékok előállítására. A találmány továbbá az új akrilsavszármazékok egyes képviselőit tartalmazó fungicid, inszekticid, nematocid és növényi növekedést szabályozó készítményekre vonatkozik.

A 4 254 262 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás különböző szubsztituált fenoxi-karbonsav-származékokat, köztük piridil-oxi-fenoxi-karbonsav-származékokat ismertet, amelyek növényvédő készítmények hatóanyagaiként használhatók fel. A 39 166/78. sz. ausztráliai közzétételi irat herbicidhatással rendelkező 2-fenoxi-pirimidin-származékokat ismertet. Ezek a találmány szerint előállítható vegyületekkel rokon szerkezetű származékok azonban nem hordoznak alkoxi-akrilát-szubsztituens.

A találmány szerint az (I) általános képletű akrilsavszármazékokat és azok sztereoizomerjeit állítjuk elő – a képletben

R¹ és R² 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent,

A oxigénatomot vagy -S(O)_n-csoportot jelent, amelyben n értéke 0, 1 vagy 2, és

W jelentése kinolilcsoport,

1-4 halogénatommal szubsztituált piridilcsoport vagy N-oxidja, egy nitrocsoporttal és egy halogénezett 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport,

1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, ciano-, nitro-, amino-, formamido-, 1-4 szénatomos alkanoil-, benzil-oxi-karbonil-, fenil- vagy (1-4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben 1-(metoxi-karbonil)-2-metoxi-etenil-szubsztituens hordozó fenoxicsoporttal egyszerűen szubsztituált piridilcsoport,

egy halogénatommal és egy 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy fenoxicsoporttal szubsztituált piridilcsoport,

egy vagy két halogénatommal szubsztituált pirimidinilcsoport, egy halogénatommal és egy halogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirimidinilcsoport, vagy

1-4 szénatomos alkoxicsoporttal, fenilcsoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben egy halogén-, ciano- vagy nitro-szubsztituens hordozó fenoxicsoporttal egyszerűen szubsztituált pirimidinilcsoport,

A találmány szerinti készítmények hatóanyagai (I) általános képletű, részben ismert akrilsavszármazékok. Az ismert hatóanyagok is előállíthatók azonban a találmány szerinti eljárással. Az ismert vegyületek és az új vegyületek egy része képezi a találmány szerinti készítmények hatóanyagainak körét.

15 és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz –,

azzal a feltétellel, hogy ha A oxigénatomot és R¹ és R² egyaránt metilcsoportot jelent, W jelentése (trifluor-metil)-piridil-csoporttól eltérő.

20 Az (I) általános képletű vegyületek legalább egy szén-szén kettős kötést tartalmaznak, ennek megfelelően esetenként geometriai izomerek elegyei formájában képződhetnek. Az izomerelegyből ismert módszerekkel különíthetjük el az egyedi izomereket. Oltalmi igényünk az (I) általános képletű vegyületek bármely egyedi izomerjének vagy bármilyen összetételű izomerelegyének (köztük a főtömegükben Z-izomerből, illetve főtömegükben E-izomerből álló elegyeknek) előállítására kiterjed.

30 Az (I) általános képletű vegyületek geometriai izomerjeit a Cahn-Ingold-Prelog-rendszer szerint [lásd például J. March: „Advanced Organic Chemistry” 3. kiadás, 109. és következő oldalak (kiadó: Wiley Interscience)] E- és Z-izomereknek nevezzük.

35 Az (a) részképlet az akrilátcsoportban lévő kettős kötésű szénatomokhoz kapcsolódó szubsztituensek helyzete szerinti két geometriai izomer – azaz a (b) részképletű és a (c) részképletű izomer – elegyét jelöli; az egyedi izomerek ismert módon különíthetők el elegyeikből.

40 Az (I) általános képletű vegyületek egyedi izomerjei közül azok az izomerek fejtenek ki erősebb biológiai aktivitást, amelyekben az -OR²-csoport és a fenolgyűrű a kettős kötés azonos oldalán helyezkedik el. Ezek az (I) általános képletű vegyületek E-izomerjei. A találmány szerinti fungicid, inszekticid, nematocid és növényi növekedést szabályozó készítmények hatóanyagokként a megfelelő (I) általános képletű vegyületek E-izomerjeit tartalmazzák.

50 Az (I) általános képletű vegyületek előnyös csoportját alkotják az (Ia) általános képletű vegyületek és sztereoizomerjeik – a képletben A és W jelentése a fenti.

55 Az (I) általános képletű vegyületek további előnyös csoportját alkotják az (Ib) általános képletű származékok – a képletben Q metilcsoportot, az 5-östől eltérő helyzetben kapcsolódó trifluor-metil-csoportot, metoxicsoportot, brómatomot, fluoratomot vagy – különösen előnyösen – klóratomot jelent.

60 A Q csoport előnyösen a piridingyűrű 4-es, 5-ös vagy 6-os helyzetéhez – amennyiben Q például metilcsoportot jelent, előnyösen a 4-es helyzethez – kapcsolódhat.

A találmány szerint előállított (I) általános képletű vegyületek egyes képviselőit az I-III. táblázatban soroljuk fel. A táblázatokban a fungicid és növényi növekedést szabályozó készítmények hatóanyagaként felhasználható (trifluor-metil)-piridil-oxi-szár-
5 mazékok adatait is megadjuk.

A táblázatokban az „Izomer” megjelölésen a β -metoxi-akrilát-csoport térbeli szerkezetét értjük. Az

„NMR/olefin” megjelölésen a β -metoxi-akrilát-csoportban az olefinkötéshez kapcsolódó proton szingulettjének kémiai eltolódását értjük (a spektrumot deutero-kloroformban vettük fel; valamennyi NMR-spektrum esetén a kémiai eltolódást tetrametil-szilán belső standardhoz viszonyítva ppm egységekben, delta-skálán adtuk meg).

I. táblázat
(Ic) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	W	Op. °C	NMR/olefin	Izomer
1.	4'-Metil-piridin-2'-il-	gumi	7,37	E
2.	4'-(Trifluor-metil)-piridin-2'-il-	gumi	7,44	E
3.	5'-Fluor-piridin-2'-il-	olaj	7,40	E
4.	5'-Klór-piridin-2'-il-	77-78	7,41	E
5.	5'-Bróm-piridin-2'-il-	104,6- -105,4	7,43	E
6.	5'-Metil-piridin-2'-il-	gumi	7,42	E
7.	6'-Fluor-piridin-2'-il-	olaj	7,46	E
8.	6'-Klór-piridin-2'-il-	gumi	7,44	E
9.	6'-Bróm-piridin-2'-il-	olaj	7,38	E
10.	6'-Metil-piridin-2'-il-	gumi	7,40	E
11.	6'-(Trifluor-metil)-piridin-2'-il-	gumi	7,42	E
12.	6'-Metoxi-piridin-2'-il-	olaj	7,38	E
13.	6'-Metil-piridin-3'-il-	olaj	7,51	E
14.	5'-Klór-pirimidin-2'-il-	gumi	7,40	E
15.	6'-Klór-pirimidin-4'-il-	94-95	7,46	E
16.	6'-Metoxi-pirimidin-4'-il-	gumi	7,45	E
17.	5'-Ciano-piridin-2'-il-	108,5- -109,5	7,45	E
18.	5'-Bróm-4'-(trifluor-metil)-piridin-2'-il-	gumi	7,44	E
19.	5'-(Trifluor-metil)-3'-nitro-piridin-2'-il-	113-114	7,41	E
20.	5'-Formamido-piridin-2'-il-	gumi	átfed	E
21.	5'-Amino-piridin-2'-il-	gumi	7,40	E
22.	2',3',5',6'-Tetrafluor-piridin-4'-il-	gumi	7,55	E
23.	5'-Nitro-piridin-2'-il-	107-109	7,45	E
24.	4',6'-Difluor-pirimidin-2'-il-	gumi	7,44	E
25.	2',6'-Difluor-pirimidin-4'-il-	79-80	7,46	E
26.	2'-Klór-6'-(triklór-metil)-pirimidin-4'-il-	113-114	7,50	E
27.	2',6'-Diklór-pirimidin-4'-il-	93-94	7,46	E
28.	5'-(Metoxi-karbonil)-piridin-2'-il-	olaj	7,32	E
29.	(d) képletű csoport	olaj	7,43	E
30.	4'-Klór-6'-metil-pirimidin-2'-il-	115-130	7,44	E
31.	2'-Klór-6'-fluor-piridin-4'-il-	olaj	7,46	E
32.	5'-(Benzil-oxi-karbonil)-piridin-2'-il-	gumi	7,39	E
33.	4'-Formil-piridin-2'-il-	olaj	7,40	E
34.	6'-Klór-4'-(trifluor-metil)-piridin-2'-il-	olaj	7,42	E
35.	4'-Fenoxi-piridin-2'-il-	olaj	7,42	E
36.	6'-Fenoxi-piridin-2'-il-	hab	7,42	E
37.	5'-Jód-piridin-2'-il-	90-93	7,43	E
38.	6'-Etoxi-piridin-2'-il-	olaj	7,44	E
39.	2',6'-Diklór-piridin-4'-il-N-oxid	gumi	7,47	E
40.	2',6'-Diklór-piridin-4'-il-	olaj	7,45	E
41.	2',6'-Dibróm-piridin-4'-il-N-oxid	gumi	7,46	E
42.	(e) képletű csoport	50-52	7,44	E,E

A vegyület sorszáma	W	Op. °C	NMR/olefin	Izomer
43.	(f) képletű csoport	121–123	7,47 7,50	E,E
44.	4'-terc-Butil-piridin-2'-il-	olaj	7,44	E
45.	4'-terc-Butil-6'-klór-piridin-2'-il-	gumi	7,44	E
46.	6'-Fenil-piridin-2'-il-	gumi	7,42	E
47.	6'-Klór-4'-fenoxi-piridin-2'-il-	142–144	7,44	E
48.	6'-Fenoxi-pirimidin-4'-il-	gumi	7,46	E
49.	4'-Fenoxi-pirimidin-2'-il-	96–97	7,42	E
50.	4'-Fenil-piridin-2'-il-	gumi	7,44	E
51.	2'-Fenoxi-pirimidin-4'-il-	114–115	7,46	E
52.	6'-(2"-Klór-fenoxi)-pirimidin-4'-il-	gumi	7,38	E
53.	4'-Fenil-pirimidin-2'-il-	98–100	7,43	E
54.	6'-Fenil-pirimidin-4'-il-	gumi	7,46	E
55.	6'-(2"-Ciano-fenoxi)-pirimidin-4'-il-	gumi	7,50	E
56.	6'-(2"-Nitro-fenoxi)-pirimidin-4'-il-	120–121	7,52	E
57.	4'-Klór-pirimidin-2'-il-	120–121,5	7,40	E

II. táblázat
(Id) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	W	Op. °C	NMR/olefin	Izomer
1.	5'-Klór-piridin-2'-il-	olaj	7,47	E
2.	5'-Bróm-piridin-2'-il-	olaj	7,47	E
3.	5'-(Trifluor-metil)-piridin-2'-il-	olaj	7,47	E

III. táblázat
(Ie) általános képletű vegyületek

A vegyület sorszáma	W	Op. °C	NMR/olefin	Izomer
1.	5'-Bróm-piridin-2'-il- 1	gumi	7,60	E
2.	5'-Bróm-piridin-2'-il- 2	gumi	7,24	E

Az I–III. táblázatban felsorolt vegyületek egyes képviselőinek NMR-spektrumát a IV. táblázatban közöljük. A spektrumokat deutero-kloroformban vettük fel, a

kémiai eltolódás (δ) értékeit ppm egységekben, tetrametil-szilán belső standardra vonatkoztatva adtuk meg.

IV. táblázat

A vegyület sorszáma	A táblázat száma	Kémiai eltolódás, ppm
1.	I.	2,28 (3H, s), 3,52 (3H, s), 3,69 (3H, s), 6,77–7,89 (7H, m), 7,37 (1H, s)
2.	I.	3,57 (3H, s), 3,72 (3H, s), 7,0–7,4 (m), 7,44 (1H, s), 8,34 (1H, d)
6.	I.	2,26 (3H, s), 3,56 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,65–7,98 (7H, m), 7,42 (1H, s)
10.	I.	2,40 (3H, s), 3,51 (3H, s), 3,67 (3H, s), 6,4–7,55 (7H, m), 7,4 (1H, s)
11.	I.	3,54 (3H, s), 3,74 (3H, s), 7,42 (1H, s)
14.	I.	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 7,20–7,4 (m), 7,40 (1H, s), 8,40 (2H, s)
20.	I.	3,85 (3H, s), 3,95 (3H, s), 7,44–7,84 (9H, m)
21.	I.	3,50 (3H, s), 3,60 (3H, s), 3,50 (2H, széles s), 7,40 (1H, s), 7,60 (1H, d)

A vegyület sorszáma	A táblázat száma	Kémiai eltolódás, ppm
22.	I.	3,70 (3H, s), 3,80 (3H, s), 7,55 (1H, s)
23.	I.	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,95 (1H, d), 7,45 (1H, s), 8,45 (1H, dd), 9,05 (1H, dd)
24.	I.	3,62 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,22 (1H, t), 7,20–7,50 (4H, m), 7,44 (1H, s)
33.	I.	3,52 (3H, s), 3,72 (3H, s), 7,14–7,38 (6H, m), 7,40 (1H, s), 8,36–8,38 (1H, m), 10,00 (1H, s)
1.	II.	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,68–6,72 (1H, d), 7,3–7,4 (4H, m), 7,47 (1H, s), 7,62–7,65 (1H, d), 8,34 (1H, s)
2.	II.	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,62–6,65 (1H, d), 7,3–7,5 (4H, m), 7,47 (1H, s), 7,62–7,64 (1H, d), 8,42 (1H, s)
3.	II.	3,60 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,78–6,82 (1H, d), 7,35–7,55 (4H, m), 7,47 (1H, s), 7,65–7,68 (1H, d), 8,6 (1H, s)
29.	I.	3,51 (3H, s), 3,69 (3H, s), 7,01 (1H, d), 7,23–7,46 (5H, m), 7,43 (1H, s), 7,62 (1H, t), 7,76 (1H, d), 7,85 (1H, d), 8,11 (1H, d)
31.	I.	3,64 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,31 (1H, d), 6,70 (1H, s), 7,11 (1H, d), 7,2–7,5 (4H, m), 7,46 (az előzővel átfed, 1H, s)
1.	III.	3,68 (3H, s), 3,87 (3H, s), 7,16–7,20 (1H, m), 7,42–7,45 (2H, m), 7,60 (1H, s), 7,76–7,79 (1H, d), 7,86–7,93 (2H, m), 8,47 (1H, s)
2.	III.	3,50 (3H, s), 3,55 (3H, s), 7,16–7,18 (1H, d), 7,24 (1H, s), 7,54–7,65 (2H, m), 8,00 (2H, s), 8,36–8,41 (1H, d), 8,63 (1H, s)
3.	I.	3,57 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,81–6,68 (1H, d), 7,06–7,50 (5H, m), 7,40 (1H, s), 7,96–8,0 (1H, d)
7.	I.	3,57 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,51–6,60 (2H, m), 7,14–7,36 (4H, m), 7,46 (1H, s), 7,62–7,70 (1H, q)
8.	I.	3,57 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,64–6,68 (1H, d), 6,98–7,02 (1H, d), 7,16–7,40 (4H, m), 7,44 (1H, s), 7,52–7,6 (1H, t)
9.	I.	3,51 (3H, s), 3,68 (3H, s), 6,60–6,64 (1H, d), 7,06–7,42 (6H, m), 7,38 (1H, s)
12.	I.	3,54 (1H, s), 3,70 (1H, s), 3,80 (1H, s), 6,18–6,22 (1H, d), 6,32–6,36 (1H, d), 7,10–7,32 (4H, m), 7,38–7,44 (2H, m) [közte: 7,38 (1H, s)]
13.	I.	2,52 (3H, s), 3,64 (3H, s), 3,80 (3H, s), 6,91 (1H, m), 7,20 (5H, m), 7,53 (1H, s), 8,26 (1H, m)
16.	I.	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 3,95 (3H, s), 6,06 (1H, s), 7,12–7,50 (4H, m), 7,45 (1H, s), 8,44 (1H, s)
18.	I.	3,59 (3H, s), 3,74 (3H, s), 7,10 (1H, s), 7,14–7,18 (1H, d), 7,28–7,42 (3H, m), 7,44 (1H, s), 8,40 (1H, s)
34.	I.	3,59 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,72–6,76 (1H, d), 7,16–7,19 (1H, d), 7,28–7,40 (3H, m), 7,42 (1H, s), 7,86–7,90 (1H, d)
35.	I.	3,54 (3H, s), 3,72 (3H, s), 7,48–7,52 (1H), 7,04–7,44 (10H, m) [közte: (1H, s)], 7,98–8,02 (1H, s)
36.	I.	3,55 (3H, s), 3,70 (3H, s), 6,38–6,45 (2H, m), 7,08–7,20 (4H, m), 7,24–7,32 (5H, m), 7,42 (1H, s), 7,52–7,58 (1H, m)
38.	I.	1,26–1,36 (3H, t), 3,55 (3H, s), 3,72 (3H, s), 4,16–4,24 (2H, q), 7,44 (1H, s)
39.	I.	3,66 (3H, s), 3,80 (3H, s), 6,98 (2H, s), 7,07–7,09 (1H, d), 7,33–7,35 (2H, d), 7,39–7,45 (1H, m), 7,47 (1H, s)
40.	I.	3,63 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,74 (2H, s), 7,05–7,09 (1H, d), 7,30–7,40 (3H, m), 7,45 (1H, s)
41.	I.	3,64 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,93 (2H, s), 7,06–7,09 (1H, d), 7,32–7,33 (2H, d), 7,39–7,45 (1H, m), 7,46 (1H, s)
44.	I.	1,28 (9H, s), 3,53 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,80 (1H, s), 6,93–6,95 (1H, d), 7,15–7,22 (2H, m), 7,28–7,36 (2H, m), 7,44 (1H, s), 8,06–8,09 (1H, d)
45.	I.	1,25 (9H, s), 3,57 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,60 (1H, s), 6,96 (1H, s), 7,12–7,36 (4H, m), 7,44 (1H, s)
46.	I.	3,50 (3H, s), 3,66 (3H, s), 6,70–6,74 (1H, d), 7,31–7,45 (8H, m) [közte: 7,42 (1H, s)], 7,64–7,69 (1H, t), 7,91–7,95 (2H, d)
48.	I.	3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,23 (1H, s), 7,10–7,50 (9H, m), 7,46 (1H, s), 8,43 (1H, s)

A vegyület sorszáma	A táblázat száma	Kémiai eltolódás, ppm
50.	I.	3,54 (3H, s), 3,70 (3H, s), 7,00 (1H, s), 7,17–7,26 (3H, m), 7,31–7,50 (5H, m), 7,44 (1H, s), 7,58–7,62 (2H, m), 8,21–8,24 (1H, d)
52.	I.	3,50 (3H, s), 3,61 (3H, s), 6,21 (1H, s), 7,08–7,43 (8H, m), 7,38 (1H, s), 8,30 (1H, s)
54.	I.	3,58 (3H, s), 3,71 (3H, s), 7,15 (1H, s), 7,32–7,53 (7H, m), 7,46 (1H, s), 8,00–8,05 (2H, m), 8,85 (1H, s)
55.	I.	3,63 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,42 (1H, s), 7,19–7,47 (6H, m), 7,50 (1H, s), 7,62–7,75 (2H, m), 8,40 (1H, s)

Az (I) általános képletű vegyületeket az (A) reakcióvázlaton bemutatott lépésekkel állíthatjuk elő a megfelelő (VII) általános képletű fenol- vagy tiofenolszármazékokból. Az (A) reakcióvázlaton feltüntetett képletekben R¹, R², A és W jelentése a fenti, és L halogénatomot vagy más kilépőcsoportot (esetenként nitroscsoportot) jelent.

Az (I) általános képletű vegyületeket – amelyek kromatográfálással, fracionált kristályosítással vagy desztillációval elkülöníthető geometriai izomerek egyikeként képződnek – a következőképpen állíthatjuk elő: A (IV) általános képletű fenil-ecetsav-észtereket oldószer, például N,N-dimetil-formamid jelenlétében, megfelelő hőmérsékleten bázissal (például nátrium-hidriddel vagy nátrium-metoxiddal) és hangyasav-észterrel (például metil-formiáttal) reagáltatjuk [az (A) reakcióvázlaton fletüntetett (b) lépés]. A reakcióelegyhez protonos savat adunk, majd a kapott (III) általános képletű vegyületeket bázis jelenlétében R²-L általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk. Az (I) általános képletű vegyületeket kapjuk [az (A) reakcióvázlat (a) lépése]. Bázisként például kálium-karbonátot használhatunk. A reakciókat oldószer jelenlétében végezzük.

Az (I) általános képletű vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy a (XIII) általános képletű acetálokból savas vagy lúgos körülmények között, megfelelő hőmérsékleten lehasítjuk a megfelelő alkanolt [az (A) reakcióvázlat (c) lépése]. A reakciót rendszerint oldószer jelenlétében végezzük. Ehhez az átalakításhoz például a következő reagenseket vagy reagenselegyeket használhatjuk: lítium-diizopropil-amid; kálium-hidrogén-szulfát [lásd például J. Chem. Soc., Chemical Communications 838 (1980) és az ott idézett közlemények]; trietil-amin, adott esetben Lewis-sav, például titán-tetraklorid jelenlétében [lásd például J. Chem. Soc., Chemical Communications, 1000 (1985)].

A (XIII) általános képletű acetálokat úgy állíthatjuk elő, hogy a (XIV) általános képletű alkil-szilil-ketén-acetálokat – a képletben R alkilcsoportot jelent – (R²O)₃CH általános képletű orthoangyasav-trialkil-észterekkel reagáltatjuk. A reakciót megfelelő hőmérsékleten, oldószer és Lewis-sav, például titán-tetraklorid jelenlétében végezzük [lásd például Chemistry Letters 769 (1976)].

A (XIV) általános képletű alkil-szilil-ketén-acetálokat úgy állíthatjuk elő, hogy a (IV) általános képletű

15 észtereket megfelelő hőmérsékleten, oldószer jelenlétében bázissal és R₃SiCl vagy R₃SiBr általános képletű szililvegyületekkel (például trimetil-szilil-kloriddal) vagy bázissal és R₃Si-OSO₂CF₃ általános képletű trifluor-szilil-vegyületekkel reagáltatjuk [lásd például J. Organometallic Chemistry 46, 59 (1972)].

20 A (XIII) és (XIV) általános képletű közbenső termékeket nem szükséges minden esetben elkülönítenünk. A körülmények megfelelő megválasztásával az (I) általános képletű vegyületeket egy reakcióedényben végzett reakciósorozattal közvetlenül kialakíthatjuk a (IV) általános képletű vegyületekből úgy, hogy a korábban felsorolt reagenseket egymás után beadagoljuk.

25 A (IV) általános képletű vegyületeket ismert módon, észterezéssel állíthatjuk elő az (V) általános képletű vegyületekből [ez az (A) reakcióvázlat (d) lépése].

30 Az (V) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (VII) általános képletű vegyületeket oldószerben, például N,N-dimetil-formamidban, bázis (például kálium-karbonát) és szükség esetén átmeneti fém- vagy átmeneti fémsókatalizátor (például bronz) jelenlétében (VI) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk [ez az (A) reakcióvázlat (e) lépése].

35 A (IV) általános képletű vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy a (VIII) általános képletű vegyületeket oldószerben, például N,N-dimetil-formamidban, bázis (például kálium-karbonát) és szükség esetén átmeneti fém- vagy átmeneti fémsókatalizátor (például bronz) jelenlétében (VI) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk [ez az (A) reakcióvázlat (f) lépése].

40 A (VII) általános képletű vegyületeket ismert módszerekkel állíthatjuk elő [lásd például J. Med. Chem. 24, 1465 (1981); Can. J. Chem. 60, 243 (1982) és az ott idézett további közleményeket].

45 Az A helyén kénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket ismert oxidációs módszerekkel alakíthatjuk át A helyén -SO- vagy -SO₂-csoportot tartalmazó származékokká. A reakciót megfelelő hőmérsékleten, rendszerint oldószer jelenlétében végezzük; oxidálószerként például persavakat, így m-klór-perbenzo-55 esavat használhatunk.

60 Az (I) általános képletű vegyületeket a (B) reakcióvázlaton bemutatott lépésekkel is kialakíthatjuk a megfelelő (XII) általános képletű fenil-acetátokból. A (B) reakcióvázlaton feltüntetett képletekben R¹, R², A, W, és L jelentése a fenti, M a fenol- vagy tiofenolcsoport

védőcsoportját jelenti, és R^8 hidrogénatomot vagy fématomot jelent.

A (B) reakcióvázlat (h) lépése szerint az (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy a (IX) általános képletű vegyületeket oldószerben, például N,N-dimetil-formamidban, bázis (például kálium-karbonát) és szükség esetén átmeneti fém- vagy átmeneti fémsókatalizátor jelenlétében (VI) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk.

A (IX) általános képletű vegyületeket önmagukban ismert védőcsoport-lehasítási módszerekkel állíthatjuk elő a megfelelő, (X) általános képletű védett fenol- vagy tiofenolszármazékokból [ez a (B) reakcióvázlat (i) lépése]. Így például a (IX) általános képletű fenolokat [azaz A helyén oxigénatomot tartalmazó (IX) általános képletű vegyületeket] például úgy állíthatjuk elő, hogy a megfelelő, A helyén oxigénatomot és M helyén benzilcsoportot tartalmazó (X) általános képletű vegyületeket katalizátor, így csontszénre felvitt palládium jelenlétében hidrogénezzük.

Az M helyén fenol- vagy tiofenol-védőcsoportot (például benzilcsoportot) tartalmazó (X) általános képletű vegyületek előállításánál során a (XII) általános képletű fenil-acetátokat megfelelő hőmérsékleten, oldószerben, például N,N-dimetil-formamidban bázissal (így nátrium-hidriddel vagy nátrium-metoxiddal) és hangyasav-észterrel (így metil-formiáttal) reagáltatjuk [ez a (B) reakcióvázlat (k) lépése]. A kapott reakcióelegyhez R^2 -L általános képletű vegyületeket adva a kívánt (X) általános képletű vegyületeket kapjuk [ez a (B) reakcióvázlat (j) lépése]. Ha a reakcióelegyhez protonos savat adunk, R^8 helyén hidrogénatomot tartalmazó (XI) általános képletű vegyületeket kapunk. Az R^8 helyén fématomot (előnyösen alkálifématomot, például nátriumatomot) tartalmazó (XI) általános képletű vegyületeket kívánt esetben elkülöníthetjük a reakcióelegyből.

Az R^8 helyén fématomot tartalmazó (XI) általános képletű vegyületeket megfelelő oldószerben R^2 -L általános képletű vegyületekkel reagáltatva (X) általános képletű vegyületekké alakíthatjuk. A (X) általános képletű vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy az R^8 helyén hidrogénatomot tartalmazó (XI) általános képletű vegyületeket bázissal (például kálium-karbonáttal), majd R^2 -L általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk.

A (XII) általános képletű vegyületeket ismert módszerekkel állíthatjuk elő a megfelelő (VIII) általános képletű vegyületekből.

Az (A) és (B) reakcióvázlaton bemutatott módszerek általában jó eredménnyel alkalmazhatók olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyekben W szubsztituált 2-piridinil- vagy 2- vagy 4-pirimidinilcsoportot jelent, és a 4-pirimidinilcsoporthoz erős elektronvonzó szubsztituens, például nitrocsoport, trifluor-metil-csoport vagy fluoratom kapcsolódik. A W helyén szubsztituált 3- vagy 4-piridinilcsoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására azonban egyes esetekben a (B) reakcióvázlaton bemutatott eljárás mód nem vagy csak kevésbé alkalmas.

Noha a W helyén szubsztituált 3- vagy 4-piridinilcsoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek mind előállíthatók a (IV) általános képletű vegyületekből az (A) reakcióvázlaton bemutatott (a), (b) és (c) lépéssel, egyes esetekben a W helyén szubsztituált 3- vagy 4-piridinilcsoportot tartalmazó (IV) általános képletű kiindulási anyagok az (A) reakcióvázlaton bemutatott (e) és (f) lépés szerint nem alakíthatók ki. Ezekben az esetekben a szükséges (IV) általános képletű kiindulási anyagokat más módszerrel kell előállítanunk.

A W helyén szubsztituált 3- vagy 4-piridinilcsoportot tartalmazó (IV) általános képletű vegyületeket előnyösen állíthatjuk elő a (C) reakcióvázlaton bemutatott lépéssorozattal. A (C) reakcióvázlaton feltüntetett képletekben A és L jelentése a fenti, W szubsztituált 3- vagy 4-piridinilcsoportot jelent, és T ismert szerves kémiai módszerekkel $-CH_2-COOR^1$ -csoporttá alakítható csoportot képvisel. Így például T formilcsoportot vagy formilcsoporttá alakítható más csoportot (például vizes savval formilcsoporttá hidrolizálható formil-acetát-csoportot vagy fémhidriddel formilcsoporttá redukálható nitrilcsoportot [lásd például J. Org. Chem. 24, 627 (1959) és J. Chem. Soc. 5775 (1965)]) jelenthet. A T helyén álló formilcsoportot például metil-(metil-szulfonil-metil)-szulfiddal ($CH_3SOCH_2SCH_3$) reagáltatva [lásd Tetrahedron Letters 1383 (1972)], majd sav, például sósav jelenlétében R^1OH általános képletű alkohollal kezelve alakíthatjuk át $-CH_2COOR^1$ általános képletű ecetsavészter-oldallánccá. T továbbá halogénezhető csoportot, így metilcsoportot is jelenthet; ebben az esetben például a metilcsoportot brómmal vagy N-bróm-szukcinimiddal brómozzuk, a kapott termék brómatomját cianidionok felhasználásával cianocsoportra cseréljük, és a képződött ciano-metil-csoportot hidrolízissal a kívánt $-CH_2COOR^1$ általános képletű ecetsavészter-csoporttá alakítjuk. T karbonsav- vagy észtercsoportot is jelenthet; ezeket a csoportokat redukcióval hidroxil-metil-csoporttá alakítjuk, a hidroxil-metil-csoportból ciano-metil-csoportot képezünk, és a ciano-metil-csoportot hidrolizáljuk.

Ezekkel a módszerekkel állíthatjuk elő a (IV) általános képletű vegyületeket a (XX) általános képletű vegyületekből.

A (XX) általános képletű vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy a (XXI) általános képletű vegyületeket az Ullmann-szintézis ismert körülményei között (XXII) általános képletű szubsztituált 3- vagy 4-piridinil-származékokkal reagáltatjuk. Eljárhatunk például úgy, hogy a (XXI) általános képletű vegyületeket a (XXII) általános képletű vegyületek fémsóival (célszerűen nátrium- vagy káliumsóival) reagáltatjuk. A reakciót oldószermentes közegben vagy oldószer, például N,N-dimetil-formamid vagy dimetil-szulfid jelenlétében, 50–250 °C-on, előnyösen 100–180 °C-on, átmeneti fém- vagy átmeneti fémsókatalizátor (például bronz vagy réz-halogenid) jelenlétében végezzük.

A (XXI) általános képletű vegyületeket ismert szerves kémiai módszerekkel állíthatjuk elő.

A W helyén szubsztituált 4-piridinilcsoportot tartalmazó (XX) általános képletű vegyületeket úgy is előál-

líthatjuk, hogy a (XXIII) általános képletű vegyületek fémsóit (előnyösen nátrium- vagy káliumsót) oldószerben, például N,N-dimetil-formamidban vagy dimetil-szulfoxidban, 20–200 °C-on, előnyösen 50–150 °C-on, adott esetben átmeneti fém- vagy átmeneti fémsókatalizátor (például bronz vagy réz-halogenid) jelenlétében (VI) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben W szubsztituált 4-piridinilcsoportot jelent.

A (XX) általános képletű vegyületeket a (XXV) általános képletű vegyületekből is előállíthatjuk – ebben a képletben P az A csoporthoz a 4-es helyzetben kapcsolódó, adott esetben a W csoport meghatározásánál felsorolt szubsztituenseket hordozó piridin-N-oxidcsoportot jelent. Ha a (XXV) általános képletű vegyületekben a P csoport szubsztituens(ek)e)t hordoz, az oxigénatom lehasításával (például foszfor-trikloridos reakcióval) közvetlenül a megfelelően szubsztituált 4-piridinilcsoportot tartalmazó (XX) általános képletű vegyületeket kapjuk. Ha a (XXV) általános képletű kiindulási anyagokban a P csoporthoz nem kapcsolódik szubsztituens, a (XXV) általános képletű vegyületeket foszforil- vagy tionil-halogenidekkel reagáltatjuk; ekkor olyan (XX) általános képletű vegyületeket kapunk, amelyek a 2-es vagy 6-os helyzetben egy további halogénatomot tartalmaznak [lásd például: E. Klingsberg (szerk.): „The chemistry of the Heterocyclic Compounds: Pyridine and its Derivatives” II. rész, 121. oldal].

A (XXV) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (XXIII) általános képletű vegyületek fémsóit (előnyösen nátrium- vagy káliumsóit) oldószerben, például N,N-dimetil-formamidban vagy dimetil-szulfoxidban, 20–200 °C-on, előnyösen 50–150 °C-on, adott esetben átmeneti fém- vagy átmeneti fémsókatalizátor (például bronz- vagy réz-halogenid) jelenlétében (XXIV) általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben P és L jelentése a fenti. A (XXIII) általános képletű kiindulási anyagokat ismert szerves kémiai módszerekkel állíthatjuk elő.

A találmány továbbá fungicidkészítményekre vonatkozik, amelyek hatóanyagként 0,0001–95 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaznak E-izomer formájában – a képletben

R¹ és R² 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,

A oxigénatomot vagy -S(O)_n-csoportot jelent, amelyben n értéke 0, 1 vagy 2, és

W jelentése kinolilcsoport,

egy vagy két halogénatommal szubsztituált piridilcsoport vagy N-oxidja,

egy nitrocsoporthoz és egy halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport,

egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-, nitro-, amino-, formamido-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy fenilcsoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben 1-(metoxi-karbonil)-2-metoxi-etenil-szubsztituenset hordozó fenoxicsoporttal egyszeresen szubsztituált piridilcsoport,

egy vagy két halogénatommal szubsztituált pirimidi-

nilcsoport, egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkil- vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirimidinilcsoport, vagy egy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthoz, fenilcsoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben egy halogén-, ciano- vagy nitro-szubsztituenset hordozó fenoxicsoporttal szubsztituált pirimidinilcsoport, és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz –,

10 azzal a feltétellel, hogy ha A oxigénatomot jelent és W jelentése (trifluor-metil)-piridil-csoport, a készítmény hatóanyag-tartalma 0,0005–50 tömeg%-tól eltérő.

Ezek a készítmények például a következő gombakártevők irtására alkalmasak:

15 rizs *Pyricularia oryzae*-fertőzései,

búza *Puccinia recondita*-, *Puccinia striiformis*- és egyéb rozsdagomba-fertőzései, árpa *Puccinia hordei*-, *Puccinia striiformis*- és egyéb rozsdagomba-fertőzései, más gazdanövények, például kávé, körte, alma, földimogyoró, zöldségfélék és dísznövények rozsdagomba-fertőzései,

20 árpa és búza *Erysiphe graminis*- (üszöggomba)-fertőzései, és más gazdanövények üszöggomba-fertőzései, így komló *Sphaerotheca macularis*-fertőzései, tökfélék (például uborka) *Sphaerotheca fuliginea*-fertőzései, alma *Podosphaera leucotricha*-fertőzései és szőlő *Uncinula necator*-fertőzései,

25 gabonafélék *Helminthosporium*-, *Rhynchosporium*-, *Septoria*-, *Pseudocercospora herpotrichoides*- és *Gaeumannomyces graminis*-fertőzései,

30 földimogyoró *Cercospora arachidicola*- és *Cercosporidium personata*-fertőzései, és egyéb gazdanövények, például cukorrépa, banán, szőjabab és rizs *Cercospora*-fertőzései,

35 paradicsom, földieper, zöldségfélék, szőlő és más gazdanövények *Botrytis cinerea*- (szürke penész)-fertőzései,

40 zöldségfélék (például uborka), olajrepcé, alma, paradicsom és egyéb gazdanövények *Alternaria*-fertőzései, alma *Venturia inaequalis*-fertőzései (varasodás), szőlő *Plasmopara viticola*-fertőzései,

45 egyéb gazdanövények lizstharma-fertőzései, így saláta *Bremia lactucae*-fertőzései, szőjabab, dohány, hagyma és más gazdanövények *Peronospora*-fertőzései, komló *Pseudoperonospora humuli*-fertőzései, tökfélék *Pseudoperonospora cubensis*-fertőzései, bor-

50 gonya és paradicsom *Phytophthora infestans*-fertőzései, és más gazdanövények, így zöldségfélék, földieper, avokádó, bors, dísznövények, dohány és kakaó *Phytophthora*-fertőzései,

rizs *Thanatephorus cucumeris*-fertőzései, és egyéb gazdanövények, például búza, árpa, zöldségfélék, gyapot és pázsitfű *Rhizoctonia*-fertőzései.

55 Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői *in vitro* körülmények között is erős fungicidhatást fejtenek ki, és gyümölcsök betakarítás utáni gombakártevőinek (például narancs *Penicillium digitatum*-, *Penicillium italicum*- és *Trichoderma viride*-fertőzéseinek és banán *Gloesporium musarum*-fertőzéseinek) megelőzésére, illetve kezelésére alkalmasak.

60

Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői magcsávázó szerek hatóanyagaiként is alkalmazhatók például gabonafélék Fusarium-, Septoria-, Tilletia-, Ustilago- és Helminthosporium- fertőzéseinek, gyapot Rhizoctonia solani-fertőzéseinek és rizs Pyricularia oryzae-fertőzéseinek megelőzésére.

A hatóanyagok a növények szövetekben akropetális (a csúcs felé irányuló) vándorlásra képesek. Egyes hatóanyagok elég illékonyak ahhoz, hogy gőzfázisban is védelmet nyújtsanak növények gombakártevőivel szemben.

A találmány szerinti kompozíciókat fungicidkezelés céljából például a növényekre, a magvakra vagy azok környezetébe vihetjük fel.

A találmány szerinti kompozíciók ipari fungicidszerekként is használhatók például fa, irha, bőr és festék-filmek gombásodás elleni védelmére.

Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői inszekticid- és nematocidaktivitással is rendelkeznek. Az inszekticid- és nematocidkészítmények hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaznak E-izomer formájában, ahol a képletben

R¹ és R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,

A jelentése oxigénatom, és

W jelentése egy halogénatommal szubsztituált piridilcsoport,

és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz.

Az inszekticid- és nematocidkészítmények hatóanyag-tartalma 0,05–95 tömeg% lehet. Ezek a készítmények hatóanyagként különösen előnyösen tartalmazhatják az I. táblázatban felsorolt 4. és 5. sz. vegyületet.

Végül a találmány növényi növekedést szabályozó hatású készítményekre vonatkozik, amelyek hatóanyagként 0,05–95 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaznak E-izomer formájában – a képletben

R¹ és R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,

A jelentése oxigénatom, és

W jelentése 1–4 halogénatommal vagy egy 1–4 szénatomos alkil- vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport vagy egy vagy két halogénatommal vagy egy halogénatommal és egy halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirimidilcsoport,

és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz.

A korábbiakban felsorolt, fungicid, inszekticid és nematocid, illetve növényi növekedést szabályozó hatású kompozíciók a hatóanyagon kívül hordozó- vagy hígítóanyagot, továbbá adott esetben egy vagy több segédanyagot tartalmaznak.

A kompozíciókat különböző módszerekkel vihetjük fel a kezelendő területre. Így például a kompozíciókat közvetlenül a növények leveleire, a magvakra, a növények vagy magvak természetközlegeire vagy a növények vagy magvak környezetébe vihetjük fel permetezéssel, porozással, krémszerű vagy pépes kompozícióként, gőzfázisban vagy nyújtott hatóanyag-felzabadu-

lású granulátumok formájában. A kompozíciókkal a növények bármely részét (így a levézetet, a szárát, az ágakat vagy gyökereket), a gyökereket körülvevő talajt, a teljes talajt, a vetőmagvakat, az öntözővizet vagy a vízkultúrák természetközlegeket kezelhetjük. A kompozíciókat esetenként a növényekbe injektálhatjuk, vagy elektrodinamikus permetezéssel vagy más, kis térfogatú kompozíció felvitelére alkalmas módszerekkel juttathatjuk a növekedésben lévő növényzetre.

A „növény” megjelölésen a leírásban és az igénypontsorozatban a palántákat, bokrokat és fákat is értjük. A kezelés védő, megelőző vagy kártevőirtó kezelés egyaránt lehet.

A találmány szerinti kompozíciók szilárd készítmények, például porozószerkezetek vagy granulátumok lehetnek, amelyek a hatóanyagon kívül szilárd hígító- vagy hordozóanyagot, például töltőanyagot, így kaolint, bentonitot, szilikagélt, dolomitot, kalcium-karbonátot, talkumot, porított magnézium-oxidot, fullerföldet, gipszet, diatómaföldet vagy porcelánföldet tartalmaznak. A granulátumok például talajra közvetlenül felhordható készítmények lehetnek. A granulátumokat például úgy állíthatjuk elő, hogy a szemcsés töltőanyagot a hatóanyaggal impregnáljuk, vagy a hatóanyag és a por

alakú töltőanyag keverékét szemcsézzük. A magcsávázó szerekként felhasználható készítmények a kompozíció magvakhoz tapadását elősegítő anyagot (például ásványolajat) is tartalmazhatnak; magcsávázásra továbbá a hatóanyag szerves oldószerekkel, így N-metil-pirrolidonnal, propilén-glikollal vagy N,N-dimetil-formamiddal készített oldatait is felhasználhatjuk. A szilárd kompozíciók továbbá nedvesíthető porkészítmények vagy vízben diszpergálható granulátumok lehet-

nek, amelyek a készítmény folyadékokban való diszpergálhatóságának elősegítése céljából nedvesítő- vagy diszpergálószereket is tartalmaznak. A porkészítmények és a granulátumok töltőanyagokat és szuszpendálószereket is tartalmazhatnak.

A találmány szerinti kompozíciók továbbá folyékony készítmények, például emulziók vagy emulgeálható koncentrátumok lehetnek. Ezeket például úgy állíthatjuk elő, hogy a hatóanyag szerves oldószerral készített, adott esetben nedvesítő- vagy emulgeálószerrel is tartalmazó oldatát vízhez adjuk; adott esetben a víz is tartalmazhat nedvesítő- vagy emulgeálószerrel. Szerves oldószerekként például aromás oldószereket, így alkil-benzolokat és alkil-naftalinokat, ketonokat, így izoforont, ciklohexanont és metil-ciklohexanont, klórozott szénhidrogéneket, így klór-benzolt és triklór-etánt, alkoholokat, így benzil-alkoholt, furfuril-alkoholt és butanolt, továbbá glikol-étereket használhatunk.

A nehezen oldódó szilárd anyagokból szuszpenziós készítményeket állíthatunk elő, úgy, hogy a hatóanyag és egy diszpergálószert keverékét golyósmalomban őrljük, majd a szuszpenzióhoz a szilárd anyag kiülepedésének megakadályozása céljából szuszpendálószert adunk.

A permetezéssel felviendő kompozíciók aeroszolos készítmények is lehetnek, amelyek a hatóanyagot propellenssel, például fluor-triklór-metánnal vagy diklór-diflu-

or-metánnal összekeverve, atmoszferikusnál nagyobb nyomáson tartályba töltött állapotban tartalmazzák.

A hatóanyagokat száraz állapotban pirotechnikai keverékekkel is összekeverhetjük, ekkor zárt terekben füstölésre alkalmas készítményeket kapunk.

A hatóanyagokból mikrokapszulás készítményeket is kialakíthatunk. A hatóanyagokat biológiailag lebontható polimerekbe is bedolgozhatjuk; ekkor szabályozott, nyújtott hatóanyag-felszabadulású készítményekhez jutunk.

Kívánt esetben a kompozíciókhoz a felhasználás céljának megfelelő egyéb adalék- és/vagy segédanyagokat, például a kompozíció eloszlását, tapadását és esőállóságát javító adalékokat is adhatunk.

A hatóanyagokat műtrágyákkal (például nitrogén-, kálium- vagy foszfortartalmú műtrágyákkal) összekeverve is felhasználhatjuk. Különösen előnyösek a kizárólag műtrágyából és hatóanyagból álló készítmények, amelyek a hatóanyagot például a szemcsés műtrágya felületére felvíve tartalmazhatják. Ezek a készítmények rendszerint legfőljebb 25 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

A nedvesíthető porkészítmények, emulgeálható koncentrátumok és szuszpenziós koncentrátumok rendszerint felületaktív anyagokat, például egy vagy több nedvesítő-, diszpergáló-, emulgeáló- és/vagy szuszpendálószer is tartalmaznak. A felületaktív anyagok kationos, anionos és nemionos szerek egyaránt lehetnek.

Kationos felületaktív anyagokként például kvaterner ammóniumvegyületeket, így cetil-trimetil-ammóniumbromidot használhatunk. Az anionos felületaktív anyagok például a következők lehetnek: szappanok, alifás kénsav-monoészter-sók (így nátrium-lauril-szulfát) és szulfonált aromás vegyületek sói (így nátrium-dodecylbenzolszulfonát, nátrium-, kalcium- vagy ammóniumligninszulfonát, -butil-naftalinszulfonát és nátrium-di- és -triizopropil-naftalinszulfonát keveréke).

A nemionos felületaktív anyagok közül példaként a következőket soroljuk fel: etilén-oxid zsíralkoholokkal (így oleil-alkohollal vagy cetil-alkohollal) vagy alkilfenolokkal (így oktil-fenollal, nonil-fenollal vagy oktilkrezollal) képezett kondenzációs termékei, hosszú szénláncú zsírsavakból és hexit-anhidridekből levezethető részleges észterek, az utóbbi részleges észterek etilén-oxiddal képezett kondenzációs termékei és a lecitinek.

Szuszpendálószerként például hidrophil kolloidokat [így poli(vinil-pirrolidon)-t és nátrium-karboxi-metilcellulózt] és duzzadóképes agyagásványokat, így bentonitot vagy attapulgitot használhatunk.

A vizes diszperziók vagy emulziók formájában felhasználandó készítményeket rendszerint nagy hatóanyag-tartalmú koncentrátumok formájában hozzuk forgalomba, amelyeket közvetlenül a felhasználás előtt hígítunk vízzel a kívánt végső hatóanyag-tartalomra. A koncentrátumokkal szemben leggyakrabban támasztott követelmény az, hogy hosszú időn át változás nélkül tárolhatóak legyenek, és hosszas tárolás után vízzel hígítva elegendő ideig homogén, hagyományos permeterizálással könnyen felvihető

kompozíciót képezzenek. A koncentrátumok rendszerint legfőljebb 95 tömeg%, előnyösen 10–85 tömeg%, például 25–60 tömeg% hatóanyagot tartalmazhatnak. A felhasználásra kész, híg vizes kompozíciók hatóanyag-tartalma az adott céltől függően széles határok között változhat, rendszerint azonban 0,0005–10 tömeg% például 0,01–10 tömeg% hatóanyag-tartalmú vizes készítményeket használunk fel.

A találmány szerinti kompozíciók adott esetben más biológiailag aktív vegyületekkel, például az (I) általános képletű vegyületekéhez hasonló hatású vagy azok hatását kiegészítő fungicidhatóanyagokkal, növényi növekedést szabályozó anyagokkal, herbicidhatóanyagokkal és/vagy inszekticid-hatóanyagokkal is összekeverhetők.

További fungicidhatóanyagként például gabonafélék (így búza) kalászain élősködő gombakártevők (például Septoria-, Gibberella- és Helminthosporium-fajták), talajban és magvakon élősködő gombakártevők, szőlő-üszöggomba és szőlő-lisztharmat, alma-lisztharmat és alma-varasodás és hasonló gombakártevők irtására alkalmas vegyületeket használhatunk. A további fungicidhatóanyag szélesítheti a kompozíció gombairtó hatásspektrumát. Egyes fungicidhatóanyagok szinergikusan növelhetik az (I) általános képletű vegyületek fungicidaktivitását.

A további fungicidhatóanyagok közül példaként a következőket soroljuk fel: karbendazim, benomil, tiofanát-metil, tiabendazol, fuberidazol, etridazol, diklofluanid, cimoxanil, oxadecil, ofurace, metalaxil, furalaxil, 4-klór-N-(1-ciano-1-etoxi-metil)-benzamid, benalaxil, phosetil-alumínium fenarimol, iprodion, protio-karb, procimidon, vinklozolin, penkonazol, miklobutanil, propamokarb, RO151297, dikonazol, pirazophos, etirimol, ditalimphos, butiobát, tridemorf, triforin, nuarimol, triazbutil, guazatin, 1,1'-imino-di(oktamelilén)-diguánidin-triacetát, propikonazol, prokloraz, flutriafol, hexakonazol, (2RS,3RS)-2-(4-klór-fenil)-3-ciklopropil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ol, (RS)-1-(4-klór-fenil)-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-il-metil)-pentan-3-ol, fluszilazol, triadimefon, triadimenol, diklobutrazol, fenpropimorf, pirifenox, fenpropidin, klorozolinát, imazalil, fenfuram, karboxin, oxikarboxin, metfuroxam, dodemorf, BAS 454, blaszticidin-S, kasugamicin, edifenfosz, Kitazin P, cikloheximid, ftalid, probenazol, izoproliolán, triciklazol, piroquilon, klórbenzotiazon, neoasozin, polioxin-D, validamicin-A, mepronil, flutolanil, pencikuron, diklomezin, fenazin-oxid, nikkeldimetil-ditio-karbamát, tekloftalam, biter-tanol, bupirimát, etakonazol, hidroxizoxazol, sztreptomycin, ciprofuram, biloxazol, quinometionát, dimetirimol, 1-(2-ciano-2-metoxi-imino-acetil)-3-etil-karbamid, fenapanil, tolklophos-metil, piroxifur, poliram, maneb mankozab, kaptafol, klórtalonil, anilazin, tiram, kaptan, folpet, zineb, propineb, kén, dinokap, diklon, kloroneb, binapakril, nitrotal-izopropil, dodin, ditianon, fentin-hidroxid, fentin-acetát, teknazen, quintozen, dikloran, réztartalmú vegyületek (így réz-oxi-klorid, réz-szulfát és bordói lé) és szerves higanyvegyületek.

Az (I) általános képletű vegyületeket a magvakon, a talajban vagy a levélzeten élősködő gombakártevők elleni védelem biztosítása céljából talajhoz, tőzeghez vagy egyéb gyökereztető közegekhez keverhetjük.

A találmány szerinti kompozíciókhoz keverhető inszekticid-hatóanyagok például a következők lehetnek: pirimikarb, dimetoát, demeton-S-metil, formotion, karbaril, izoprokarb, XMC, BPMC, karbofurán, karbo-szulfán, diazinon, fention, fenitrotrion, fentoát, klórpifosz, izoxation, propafosz, monokrotofosz, buprofezin, etproxifen és cikloprotrin.

Növényi növekedést szabályozó kiegészítő hatóanyagokként például a gyomnövényeket irtó vagy kalászfajlásukat gátló anyagokat vagy a nemkívánt növényzet (például fűfélék) növekedését szelektíven visszaszorító anyagokat használhatunk.

A növényi növekedést szabályozó kiegészítő hatóanyagok például a következők lehetnek: gibberellinek (így GA₃, GA₄ vagy GA₇), auxinok (így indol-ecetsav, indol-vaicsav, naftoxi-ecetsav és naftil-ecetsav), citokininok (így kinetin, difenil-karbamid, benzimidazol, benzil-adenin vagy benzil-amino-purin), fenoxi-ecetsav-származékok (így 2,4-D vagy MCPA), szubsztituált benzoészvszármazékok (így trijód-benzoészvs), morfaktinok (így klór-fluorekol), maleinsav-hidrazid, glüfozát, glüfozin, hosszú szénláncú zsírsavak és zsírsavak, dikegulac, paklobutrazol, fluoridamid, mefluidid, szubsztituált kvaterner ammónium- és foszfóniumvegyületek (így klórmequat, klórionium vagy mepiquat-klorid), etefon, karbetamid, metil-3,6-diklór-anizát, daminozid, azulam, abszcizinsav, izopirimol, 1-(4-klór-fenil)-4,6-dimetil-2-oxo-1,2-dihidro-piridin-3-karbonsav, hidroxibenzonitrilek (így bromoxinil), difenozoquat, benzoilprop-etil, 3,6-diklór-pikolinsav, fenpen-tezol, inabenfid, triapentenol és teknazen.

A találmányt az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük. A példákban az „éter” megjelölésen dietil-étert értünk. A kromatográfiához álló fázisként szilikagél-t használtunk. Az oldatokat magnézium-szulfát fölött szárítottuk. A vízre vagy levegőre érzékeny közbenső termékek képződésével járó reakciókat vízmentes oldószerekben, nitrogénatmoszférában végeztük. A példákban az infravörös és NMR-spektrumok adatai közül kizárólag a jellemző csúcsokat tüntettük fel. Amennyiben egyebet nem közlünk, az NMR-spektrumokat deutero-kloroforbán vettük fel.

1. példa

2-[2'-(5"-Klór-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 4. sz. vegyület) előállítás

7,70 g (52,03 mmól) 2,5-diklór-piridin, 14,01 g (101,37 mmól) kálium-karbonát és 10,20 g (52,58 mmól) o-hidroxifenil-ecetsav-dinátriumsó 50 ml dimetil-szulfoxiddal készített oldatát egy éjszakán át nitrogénatmoszférában 160 °C-on kevertük. A sötét reakcióelegyet 100 ml vízbe öntöttük, és háromszor 75 ml éterrel extraháltuk. A vizes fázist tömény vizes sósavoldattal pH=6 értékre savanyítottuk, majd háromszor 100 ml etil-acetáttal extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük,

kétszer 100 ml vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. 5,30 g sötétbarna, folyékony [2-(5'-klór-piridin-2'-il-oxi)-fenil]-ecetsavat kaptunk, amit közvetlenül felhasználtunk a következő lépésben.

Infravörös spektrum sávjai: 3500–2700, 1700, 1370, 1440, 750 cm⁻¹.

5,20 g (19,73 mmól) 2-(5'-klór-piridin-2'-il-oxi)-fenil-ecetsav, 5,53 g (40 mmól) kálium-karbonát, 2,91 g (23,07 mmól) dimetil-szulfát és 50 ml dimetil-formamid elegyet egy éjszakán át szobahőmérsékleten kevertük. A reakcióelegyet 100 ml vízbe öntöttük, és kétszer 75 ml etil-acetáttal, majd 100 ml éterrel extraháltuk. A szerves oldatokat egyesítettük, kétszer 75 ml vízzel és kétszer 100 ml vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. 4,18 g sötétbarna, folyékony 2-(5'-klór-piridin-2'-il-oxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kaptunk; fp.: 152 °C/0,13 mbar.

0,78 g nátrium-hidrid (50 tömeg%-os olajos diszperzió) 40 ml dimetil-formamiddal készített szuszpenziójába keverés közben, -25 °C-on 2,90 g (10,45 mmól) 2-(5'-klór-piridin-2'-il-oxi)-fenil-ecetsav-metil-észter és 14,88 g (főlegesen vett) metil-formiát dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtettük. A reakcióelegyet teltt vizes nátrium-karbonát-oldat és éter között megoszlattuk. A vizes fázist tömény vizes sósavoldattal 4 és 5 közötti pH-értékre savanyítottuk (ekkor sárga csapadék vált ki), majd háromszor 100 ml etil-acetáttal extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, szárítottuk és csökkentett nyomáson bepároltuk. 2,36 g narancsvörös, szilárd 2-[2'-(5"-klór-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-3-hidroxi-akrilsav-metil-észtert kaptunk.

2,30 g (7,54 mmól) így kapott termék, 50 ml dimetil-formamid, 1,21 g (9,59 mmól) dimetil-szulfát és 2,44 g (17,6 mmól) kálium-karbonát elegyet egy éjszakán át szobahőmérsékleten kevertettük. A reakcióelegyet 100 ml vízbe öntöttük, és háromszor 100 ml etil-acetáttal extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, háromszor 75 ml vízzel és kétszer 100 ml vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott barna, viszkózus folyadékot nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás úton tisztítottuk, eluálószerként 50:50 térfogatarányú éter:petroléter-elegyet használtunk. 2,14 g halványsárga folyadékot kaptunk, ami állás közben kristályosodott. A terméket metanolból átkristályosítottuk. 77–78 °C-on olvadó E-2-[2'-(5"-klór-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észtert kaptunk.

Infravörös spektrum sávjai: 1700, 1625, 1260, 1200 cm⁻¹.

NMR-spektrum vonalai: 3,57 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,75 (1H, d), 7,41 (1H, s), 8,10 (1H, széles s), 7,1–7,6 (m) ppm.

2. példa

E-2-[2'-(5"-ciano-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 17. sz. vegyület) előállítás

2,26 g (0,04 mól) kálium-hidroxid 40 ml metanolal készített oldatához keverés közben 3,08 g (0,02 mól)

o-hidroxi-fenil-ecetsavat adtunk. 15 perc elteltével az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk, és a szilárd maradékot 50 ml dimetil-formamidban szuszpendáltuk. A szuszpenzióhoz 3,08 g (0,022 mól) 6-klór-nikotinsav-nitrilt és 0,1 g bronzozt adtunk, az elegyet 1 órán át 80–90 °C-on kevertettük, majd lehűtöttük és 200 ml vízbe öntöttük. Az elegyet szűrtük, és a szűrletet sósavoldattal 2 és 3 közötti pH-értékre savanyítottuk. A savas elegyet éterrel háromszor extraháltuk. Az extraktumot egyesítettük, és telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal extraháltuk. A vizes fázist sósavoldattal 2 és 3 közötti pH-értékre savanyítottuk. A kivált kátrányos szilárd anyagot kevés metanollal eldörzsöljük, ekkor 1,27 g (25%) fehér, szilárd anyagot kaptunk. A terméket vízből átkristályosítottuk. 120 °C-on olvadó fehér, szilárd 2-[2'-(5"-ciano-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-ecetsavat kaptunk.

Infravörös spektrum jellemző sávja: 1620 cm⁻¹.

NMR-spektrum vonalai (DMSO-d₆, 60 MHz): 3,45 (2H, s), 7,05–7,45 (5H, m), 8,25–8,35 (1H, m), 8,6 (1H, d), 6,3 (széles s, 1H) ppm.

3,0 g (0,0118 mól), a fentiek szerint kapott sav, 0,1 ml tömény kénsav és 50 ml metanol elegyét 3 órán át keverés és visszafolyatás közben forraltuk. Az elegyet lehűtöttük, 200 ml vízzel hígítottuk, és háromszor 50 ml éterrel extraháltuk. Az extraktumokat egyesítettük, 30 ml telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal, háromszor 30 ml vízzel, végül 30 ml telített vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, szárítottuk, szűrtük, majd az éteres oldatot bepároltuk. 2,77 g (87,5%) ámbrazsínű, olajos 2-[2'-(5"-ciano-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-ecetsav-metil-észtert kaptunk.

Infravörös spektrum jellemző sávjai (vékony film): 2200, 1700 cm⁻¹.

NMR-spektrum vonalai: 3,5 (5H, s), 6,8–7,3 (5H, m), 7,8 (1H, q), 8,3 (1H, d) ppm.

0,65 g (0,0064 mól) trietil-amin 10 ml éterrel készített oldatába szobahőmérsékleten 1,42 g (0,0064 mól) trimetil-szilil-trifluor-metil-szulfonátot csepegtettünk. Az elegyet 20 percig állni hagytuk, ezután keverés közben, 15 perc alatt 1,15 g (0,0043 mól) 2-[2'-(5"-ciano-piridin-2"-oxi)-fenil]-ecetsav-metil-észtert 10 ml éterrel készített, 0–5 °C-os oldatába csepegtettük. Az elegyet szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, és 1 órán át kevertük. Kétfázisú elegyet kaptunk, amelynek felső fázisát (a továbbiakban: „A” oldat) félretettük.

0,71 g (0,0064 mól) ortho-hangyasav-trimetil-észtert 10 ml diklór-metánnal készített, -70 °C-os oldatába keverés közben 1,22 g (0,0064 mól) titán-tetrakloridot csepegtettünk. Sárga csapadék vált ki. Az elegyet 15 percig kevertettük, majd az elegybe -70 °C-on, 20 perc alatt becsepegtettük az „A” oldatot. A reakcióelegyet 1 órán át -70 °C-on kevertettük, ezután szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, és még 1 órán át kevertettük. Az elegyhez 50 ml telített vizes nátrium-karbonát-oldatot adtunk, szűrtük, és a szűrletet háromszor 20 ml éterrel extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, háromszor 15 ml vízzel és 15 ml telített vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, szárítottuk, szűrtük, és a szűrletből csökkentett nyomáson lepároltuk az oldó-

szert. A maradékot kromatografáltuk, eluálószerként hexán és éter elegyét használtuk. Üvegszerű terméket kaptunk, amit metanollal eldörzsöltünk. 40 mg (3%) fehér, kristályos, 108,5–109,5 °C-on olvadó terméket kaptunk.

NMR-spektrum vonalai: 3,58 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,9 (1H, d), 7,1 (1H, d), 7,28–7,4 (4H, m), 7,45 (1H, s), 7,85 (1H, q), 8,45 (1H, d) ppm.

10 3. példa

E-2-[2'-(5"-Nitro-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (az 1. táblázatban feltüntetett 23. sz. vegyület) előállítása

25 ml acetil-kloridból és 250 ml metanolból készített metanolos sósavoldathoz 50 g 2-(hidroxi-fenil)-ecetsavat adtunk. Az elegyet 3 órán át szobahőmérsékleten kevertettük, majd 15 órán át (éjszaka) állni hagytuk. A kapott elegyet csökkentett nyomáson bepároltuk, a maradékot 250 ml éterben oldottuk, és az oldatot a habzás megszűnéséig vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mostuk. Az éteres oldatot szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A szilárd maradékot éter és benzol elegyből átkristályosítottuk. 50 g (92%) fehér, porszerű, kristályos (2-hidroxi-fenil)-ecetsav-metil-észtert kaptunk; op.: 70–72 °C.

Infravörös spektrum jellemző sávjai (nujol párna): 3420, 1715 cm⁻¹.

NMR-spektrum vonalai (90 MHz): 3,70 (2H, s), 3,75 (3H, s), 6,80–6,95 (2H, m), 7,05–7,10 (1H, m), 7,15–7,25 (1H, m), 7,40 (1H, s) ppm.

21,0 g (2-hidroxi-fenil)-ecetsav-metil-észtert 200 ml dimetil-formamidban oldottunk, és az oldathoz egy részletben 19,35 g kálium-karbonátot adtunk. Az elegybe keverés közben, szobahőmérsékleten 23,94 g benzil-bromid 50 ml dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtettük. 18 óra elteltével a reakcióelegyet 500 ml vízbe öntöttük, és kétszer 400 ml éterrel extraháltuk. Az extraktumokat egyesítettük, háromszor 150 ml vízzel és 100 ml vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, szárítottuk, majd 50 g Merck 60 minőségű szilikagélen átszűrtük. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk, és a sárga, olajos maradékot 160 °C-on, 0,067 mbar nyomáson desztilláltuk. 26,99 g (83%) 2-(benzil-oxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kaptunk.

Infravörös spektrum jellemző sávja (film): 1730 cm⁻¹.

NMR-spektrum vonalai (90 MHz): 3,60 (3H, s), 3,75 (2H, s), 4,10 (2H, s), 6,80–7,40 (9H, m) ppm.

10,13 g nátrium-hidrid (50 tömeg%-os olajos diszperzió) 300 ml dimetil-formamiddal készített, 0 °C-os szuszpenziójába keverés közben 26,99 g 2-(benzil-oxi)-fenil-ecetsav-metil-észter és 126,62 g metil-formiát 300 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtettük. A reakcióelegyet 2 órán át 0 °C-on kevertettük, majd 1000 ml vízbe öntöttük, és kétszer 150 ml éterrel mostuk. A vizes fázist 6 N vizes sósavoldattal pH=4 értékre savanyítottuk, és kétszer 350 ml éterrel extraháltuk. Az extraktumokat egyesítettük, szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. Sárga olaj formájában nyers 2-[2'-(benzil-oxi)-fenil]-3-hidroxi-akrilsav-metil-észtert kaptunk.

Infravörös spektrum jellemző sávjai (film): 1720, 1660 cm^{-1} .

A fentiek szerint kapott nyers 2-[2'-(benzil-oxi)-fenil]-3-hidroxi-akrilsav-metil-észter 100 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatához egy részletben 29,0 g kálium-karbonátot adtunk. Ezután az elegybe keverés közben 16,00 g dimetil-szulfát 10 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtettük. 90 perc elteltével az elegyhez 300 ml vizet adtunk, és kétszer 300 ml éterrel extraháltuk. Az extraktumokat egyesítettük, háromszor 150 ml vízzel és vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. Sárga, olajos maradékot kaptunk, ami éter és benzín elegyével eldörzsölve megszilárdult. A terméket vízmentes metanolból átkristályosítottuk. 5,44 g [17%, a 2-(benzil-oxi)-fenil-ecetsav-metil-észterre vonatkoztatva] fehér, kristályos, szilárd 2-[2'-(benzil-oxi)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (E-izomer) kaptunk; op.: 76–77 °C.

Infravörös spektrum jellemző sávjai (nujol párna): 1710, 1640 cm^{-1} .

NMR-spektrum vonalai (90 MHz): 3,63 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,05 (2H, s), 6,80–7,40 (9H, m), 7,50 (1H, s) ppm.

5,44 g E-2-[2'-(benzil-oxi)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter 50 ml etil-acetáttal készített oldatához 0,25 g 5 tömeg%-os palládium/csontszén katalizátort adtunk. A reakcióelegyet a hidrogénfelvétel megszűnéséig keverés közben, 3 atmoszféra hidrogénnyomáson hidrogénezttük. Ezután az elegyet 50 g Merck 60 minőségű szilikagélén átszűrtük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltuk. 3,76 g (99%) fehér, kristályos E-2-(2'-hidroxi-fenil)-3-metoxi-akrilsav-metil-észter kaptunk; op.: 125–126 °C.

Infravörös spektrum jellemző sávjai (nujol párna): 3400, 1670 cm^{-1} .

NMR-spektrum vonalai (90 MHz): 3,80 (3H, s), 3,90 (3H, s), 6,20 (1H, s), 6,80–7,00 (2H, m), 7,10–7,30 (2H, m), 7,60 (1H, s) ppm.

0,30 g (1,44 mmól) E-2-(2'-hidroxi-fenil)-3-metoxi-akrilsav-metil-észter, 0,46 g (2,88 mmól) 2-klór-5-nitropiridin, 0,40 g (2,88 mmól) kálium-karbonát és 20 ml dimetil-formamid elegyét szobahőmérsékleten, nitrogénatmoszférában kevertettük. 18 óra elteltével a reakcióelegyet vízbe öntöttük, és éterrel két részletben extraháltuk. Az éteres fázisokat egyesítettük, vízzel kétszer, majd vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, és szárítottuk. Az elegyet szilikagéloszlopon átszűrtük, és a szűrletet bepároltuk. A rózsaszín, szilárd maradékot kromatografáltuk, eluálószerként étert használtunk. 240 mg sárga, gumyszerű, állás közben megszilárduló E-2-[2'-(5"-nitropiridin-2"-il-oxi)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter kaptunk; op.: 107–109 °C. A termék NMR-spektrumának adatait a IV. táblázat tartalmazza.

4. példa

E-2-[2'-(4"-Klór-pirimidin-2"-il-oxi)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 57. sz. vegyület) előállítása

0,63 g E-2-(2'-hidroxi-fenil)-3-metoxi-akrilsav-metil-

észter, 0,75 g 2,4-diklór-pirimidin, 0,69 g kálium-karbonát és dimetil-formamid elegyét szobahőmérsékleten kevertettük. 2 óra elteltével a reakcióelegyet 50 ml vízbe öntöttük, és éterrel kétszer extraháltuk. Az éteres fázisokat egyesítettük, vízzel háromszor, majd vizes nátrium-klorid-oldattal egyszer mostuk, szárítottuk, szűrtük, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. Az átlátszó, olajos maradékot kromatografálással tisztítottuk, eluálószerként étert használtunk. 0,35 g E-2-[2'-(4"-klór-pirimidin-2"-il-oxi)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter kaptunk. Az olajos anyag éteres eldörzsölés hatására megszilárdult, és 120–121,5 °C-on olvadó kristályokat képzett.

NMR-spektrum vonalai: 3,60 (3H, s), 3,80 (3H, s), 6,60 (1H, d, J=4 Hz), 7,40 (1H, s), 8,40 (1H, d, J=4 Hz) ppm.

5. példa

E-2-[2'-(5"-Klór-piridin-2"-il-tio)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (a II. táblázatban feltüntetett 1. sz. vegyület) előállítása

1,68 g o-merkaptó-fenil-ecetsavat 10 ml metanolban 0,8 g nátrium-hidroxiddal reagáltattunk. A kapott oldat felét bepároltuk, és a maradékot 10 ml dimetil-formamidban oldottuk. Az így kapott, o-merkaptó-fenil-ecetsav-dinátriumsót tartalmazó oldathoz bronzkatalizátort, majd 2,5-diklór-piridin 5 ml dimetil-formamiddal készített oldatát adtuk. A reakcióelegyet 90 percig 110–120 °C-on tartottuk, ezután vízbe öntöttük, megsavanyítottuk, és éterrel háromszor extraháltuk. Az éteres oldatokat egyesítettük, és 2 N vizes nátrium-hidroxid-oldattal egyszer extraháltuk. A kapott narancsvörös vizes oldatot híg vizes sósavoldattal megsavanyítottuk. A képződött szuszpenziót szűrtük, a szilárd anyagot vízzel alaposan mostuk, majd szárítottuk. 0,88 g halványbarna, szilárd 2-(5"-klór-piridin-2"-il-tio)-fenil-ecetsavat kaptunk; op.: 141–144 °C.

0,65 g 2-(5"-klór-piridin-2"-il-tio)-fenil-ecetsav és 15 ml metanol elegyéhez két csepp tömény kénsavat adtunk. Az elegyet 90 percig visszafolytatás közben forraltuk, majd szobahőmérsékletre hűtöttük, vízbe öntöttük, és éterrel kétszer extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, 1 N vizes nátrium-hidroxid-oldattal, majd háromszor vízzel mostuk, szárítottuk, végül csökkentett nyomáson bepároltuk. 610 mg barna, olajos 2-(5"-klór-piridin-2"-il-tio)-fenil-ecetsav-metil-észter kaptunk, amit további tisztítás nélkül használtunk fel.

0,144 g 50 tömeg%-os olajos nátrium-hidrid-diszperziót hexánnal mostunk, majd dimetil-formamidban szuszpendáltuk, és a szuszpenziót sós jégfürdőn 2 °C-ra hűtöttük. A szuszpenzióhoz keverés közben 0,44 g 2'-(5"-klór-piridin-2"-il-tio)-fenil-ecetsav-metil-észter és 1,8 g metil-formiát 10 ml dimetil-formamiddal készített oldatát adtuk. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagytuk melegedni. 4,5 óra elteltével az elegyet óvatosan adagolt vízzel elbontottuk, híg vizes sósavoldattal megsavanyítottuk, és éterrel háromszor extraháltuk. A narancsvörös szerves fázisokat egyesítettük, vízzel mostuk, szárítottuk és csökkentett nyomáson bepároltuk. 0,40 g narancsvörös, gumyszerű nyers terméke-

legyet kaptunk, ami 2-[2'-(5"-klór-piridin-2"-il-tio)-fenil]-3-hidroxi-akrilsav-metil-észtert tartalmazott.

Infravörös spektrum jellemző sávja: 1665 cm⁻¹.

A fentiek szerint kapott nyersterméket 10 ml dimetil-formamidban oldottuk. Az oldathoz kálium-karbonátot adtunk, a kapott szuszpenziót 0 °C-ra hűtöttük, majd a szuszpenzióba 5 perc alatt dimetil-szulfát 2 ml dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtettük. Az elegyet 1 órán át 0 °C-on kevertettük, majd szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, és vízbe öntöttük. A vizes elegyet etil-acetáttal négyszer extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, vízzel kétszer mostuk, szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A 0,46 g vörös, olajos maradékot kromatografálással tisztítottuk, eluálószerként 1:1 térfogatarányú éter:hexán elegyet használtunk. 0,085 g nyúlós, gumiszerű E-2-[2'-(5"-klór-piridin-2"-il-tio)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észtert kaptunk. A termék NMR-spektrumának adatait a IV. táblázat tartalmazza.

Infravörös spektrum jellemző sávjai: 1700, 1630 cm⁻¹.

6. példa

E-2-[2'-(5"-Bróm-piridin-2"-il-tio)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (a II. táblázatban feltüntetett 2. sz. vegyület), E-2-[2'-(5"-bróm-piridin-2"-il-szulfonil)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (a III. táblázatban feltüntetett 1. sz. vegyület) és E-2-[2'-(5"-bróm-piridin-2"-il-szulfonil)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (a III. táblázatban feltüntetett 2. sz. vegyület) előállítása

200 mg E-2-[2'-(5"-bróm-piridin-2"-il-tio)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észtert (az 5. példában leírt eljárással, 2,5-dibróm-piridin felhasználásával előállított termék) 10 ml vízmentes diklór-metánban, 0 °C-on 113 mg m-klór-perbenzoesavval reagáltattunk. A narancsvörös oldat 15 perc alatt elszíntelenedett. Az elegyet 30 percig kevertettük, majd vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldatot adtuk hozzá. A szerves fázist elválasztottuk, ismét vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mostuk, ezután vízzel mostuk, szárítottuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároltuk. 0,14 g sárga, gumiszerű maradékot kaptunk, amit kromatografálással tisztítottunk. Eluálószerként étert használtunk. 30 mg gumiszerű E-2-[2'-(5"-bróm-piridin-2"-il-szulfonil)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észtert és 30 mg amorf, szilárd E-2-[2'-(5"-bróm-piridin-2"-il-szulfonil)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észtert kaptunk. A termékek NMR-spektrumának adatait a IV. táblázat tartalmazza.

7. példa

E-2-[2'-(5"-Metoxi-karbonil)-piridin-2"-il-oxi]-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (az I.

táblázatban feltüntetett 28. sz. vegyület) előállítása

2,03 g (0,008 mól) 2-[2'-(5"-ciano-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-ecetsav-metil-észter (a 2. példában leírtak szerint előállított termék), 1,0 g (0,017 mól) kálium-hidroxid és 30 ml víz elegyét 16 órán át visszafolyatás közben forraltuk. Az oldatot szobahőmérsékletre hűtöttük, és sósavoldattal 2 és 3 közötti pH-értékre savanyítottuk. A kivált csapadékot leszűrtük, kevés jéghideg

vízzel mostuk, és 95 °C-on szárítottuk. A terméket vizes metanolból átkristályosítottuk. 1,83 g fehér, kristályos, 187–188 °C-on olvadó 2-[2'-(5"-karboxi-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-ecetsavat kaptunk.

5 Infravörös spektrum sávjai: 3400, 2556, 1710, 1686 cm⁻¹.

NMR-spektrum vonalai (DMSO-d₆): 3,42 (2H, s), 6,32 (1H, széles s), 6,95–7,44 (5H, m), 8,1 (1H, széles s), 8,27 (1H, q), 8,62 (1H, d) ppm.

10 1,46 g (0,0053 mól) 2-[2'-(5"-karboxi-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-ecetsav, 1,52 g metil-jodid, 2,95 g (0,021 mól) kálium-karbonát és dimetil-formamid elegyét 3 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. Az elegyet 100 ml vízbe öntöttük, és kétszer 40 ml éterrel extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, háromszor 20 ml vízzel és 20 ml telített vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, szárítottuk, majd bepároltuk. 0,73 g olajos 2-[2'-(5"-metoxi-karbonil)-piridin-2"-il-oxi]-fenil]-ecetsav-metil-észtert kaptunk.

20 NMR-spektrum vonalai: 3,45 (3H, s), 3,47 (2H, s), 3,79 (3H, s), 6,73–7,3 (5H, m), 8,2 (1H, q), 8,7 (1H, d) ppm.

0,37 g (0,0036 mól) trietil-amin 10 ml éterrel készített oldatába szobahőmérsékleten 0,81 g (0,0036 mól) trimetil-szilil-trifluor-metán-szulfonátot csepegtettünk. Az elegyet 20 percig állni hagytuk, majd 20 perc alatt 2-[2'-(5"-metoxi-karbonil)-piridin-2"-il-oxi]-fenil]-ecetsav-metil-észter 10 ml éterrel készített, 0–5 °C-os oldatába csepegtettük. Az elegyet 3 óra alatt, keverés közben szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, majd az átlátszó felső fázist elkülönítettük. Ezt az oldatot a továbbiakban „A” oldatnak neveztük.

0,4 g (0,0036 mól) ortohangyasav-trimetil-észter 10 ml diklór-metánnal készített, -70 °C-os oldatához 0,69 g (0,0036 mól) titán-tetraklorid 5 ml diklór-metánnal készített oldatát adtuk. Sárga csapadék vált ki. Az elegyet 15 percig -70 °C-on kevertettük, majd 10 perc alatt, -70 °C-on becsepegtettük az „A” oldatot. A kapott elegyet 1 órán át kevertettük, ezután 16 órán át állni hagytuk. Az elegyhez 50 ml telített vizes nátrium-karbonát-oldatot adtunk, és az elegyet szűrtük. A szűrletet háromszor 20 ml éterrel extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, háromszor 15 ml vízzel és 15 ml telített vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, szárítottuk, szűrtük, majd bepároltuk. A kátrányos maradékot kromatografálással tisztítottuk, eluálószerként hexánt használtunk. 20 mg olajos E-2-[2'-(5"-metoxi-karbonil)-piridin-2"-il-oxi]-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észtert kaptunk.

50 NMR-spektrum vonalai: 3,47 (3H, s), 3,62 (3H, s), 3,82 (3H, s), 6,75–7,3 (5H, m), 7,32 (1H, s), 8,15 (1H, q), 8,72 (1H, d) ppm.

8. példa

55 *E-2-[2'-(5"-Benzil-oxi-karbonil)-piridin-2"-il-oxi]-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 32. sz. vegyület) előállítása*
1,5 g (0,005 mól) 2-[2'-(5"-karboxi-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-ecetsav (a 7. példában leírtak szerint kapott termék), 50 ml metanol és 0,1 ml kénsav elegyét

8 órán át visszafolytatás közben forraltuk. Az elegyet térfogatának felére bepároltuk, a koncentrátumot lehűtöttük, 100 ml vízbe öntöttük, majd kétszer 30 ml éterrel extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, és telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal extraháltuk. A lúgos extraktumot sósavoldattal pH=2,3 értékre savanyítottuk, jeges vízben lehűtöttük, a kivált fehér csapadékot kiszűrtük, vízzel mostuk, és 95°C-on szárítottuk. 0,63 g 118 °C-on olvadó 2-[2'-(5"-karboxi-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-ecetsav-metil-észtert kaptunk.

NMR-spektrum vonalai: 3,52 (3H, s), 3,57 (2H, s), 6,88–7,4 (5H, m), 8,3 (1H, q), 8,88 (1H, d) ppm.

0,63 g (0,0022 mól) 2-[2'-(5"-karboxi-piridin-2"-il-oxi)-fenil]-ecetsav-metil-észter, 0,37 g (0,0021 mól) benzil-bromid, 0,6 g (0,0043 mól) kálium-karbonát és 30 ml dimetil-formamid elegyét 1 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. Az elegyet 100 ml vízbe öntöttük, és kétszer 30 ml éterrel extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítettük, háromszor 15 ml vízzel és 15 ml telített vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, szárítottuk, szűrtük, végül bepároltuk. Színtelen, gumiszerű anyag formájában 2-{2'-[5"-(benzil-oxi-karbonil)-piridin-2"-il-oxi]-fenil}-ecetsav-metil-észtert kaptunk, amit kromatográfálással tisztítottunk. Eluálószerként hexánt használtunk. 0,69 g színtelen, szilárd, 56 °C-on olvadó terméket kaptunk.

Infravörös spektrum jellemző sávjai: 1735, 1722 cm⁻¹.

NMR-spektrum vonalai: 3,44 (3H, s), 3,5 (2H, s), 5,24 (2H, s), 6,76–7,4 (5H, m), 8,2 (1H, q), 8,76 (1H, d) ppm.

0,277 g (0,0027 mól) trietil-amin 5 ml éterrel készített oldatába szobahőmérsékleten 0,61 g (0,0027 mól) trimetil-szilil-trifluor-metil-szulfonátot csepegtettünk. Az elegyet 20 percig állni hagytuk, majd 15 perc alatt, keverés közben 2-{2'-[5"-(benzil-oxi-karbonil)-piridin-2"-il-oxi]-fenil}-ecetsav-metil-észter 5 ml éterrel készített, 0–5 °C-os oldatába adagoltuk. A kapott elegyet 3 óra alatt keverés közben szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, és ezután 5 ml diklór-metánnal hígítottuk. Ezt az elegyet a továbbiakban „A” oldatnak neveztük.

0,301 g (0,027 mól) orthoangyasav-trimetil-észter diklór-metános oldatába -70 °C-on 0,52 g (0,0027 mól) titán-tetraklorid 2 ml diklór-metánnal készített oldatát csepegtettük. Sárga csapadék vált ki. Az elegyet 15 percig -70 °C-on kevertettük, majd az elegybe -70°C-on, 30 perc alatt becsepegtettük, az „A” oldatot. A kapott elegyet 1 óra alatt, keverés közben szobahőmérsékletre hagytuk melegedni, ezután 15 órán át állni hagytuk. Az elegyhez 30 ml telített vizes nátrium-karbonát-oldatot adtunk, összekevertük, és szűrtük. A szűrletet háromszor 15 ml éterrel extraháltuk. Az éteres extraktumokat egyesítettük, háromszor 10 ml vízzel és 10 ml telített vizes nátrium-klorid-oldattal mostuk, szárítottuk, szűrtük, majd az oldószert lepároltuk. A gumiszerű maradékot kromatográfálással tisztítottuk, eluálószerként hexánt használtuk. Gumiszerű terméként E-2-{2'-[5"-(benzil-oxi-karbonil)-piridin-2"-il-oxi]-fenil}-3-metoxi-akrilsav-metil-észtert kaptunk.

NMR-spektrum vonalai: 3,55 (3H, s), 3,60 (3H, s), 5,35 (2H, s), 6,82 (1H, d), 7,18–7,48 (m), 7,39 (1H, s, átfed az előző vonallal), 8,25 (1H, q), 8,25 (1H, d) ppm.

5

9. példa

E-2-[2'-(6"-Metil-piridin-3"-il-oxi)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észter (az I. táblázatban feltüntetett 13. sz. vegyület) előállítás

10

9,5 g 6-metil-3-hidroxi-piridin 30 ml toluollal készített szuszpenziójához 4,9 g kálium-hidroxid 8 ml vízzel készített oldatát adtuk. Az elegyet 15 percig erősen kevertettük, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. A víz nyomainak eltávolítása végett a maradékhoz toluolt adtunk, és a bepárlást megismételtük. A kapott barna, félig szilárd anyaghoz 10,0 g 2-(2-bróm-fenil)-1,3-dioxolán, 60 mg réz(I)-klorid, 0,194 g trisz[2-(2-metoxi-etoxi)-etil]-amin (a részót szolubilizáló anyag) és 25 ml vízmentes dimetil-formamid elegyét adtuk, és a kapott elegyet 30 órán át nitrogénatmoszférában 155 °C-on kevertettük. Ekkor az elegyhez még 60 mg réz(I)-kloridot adtunk, és további 14 órán át melegítettük.

20

Az elegyet lehűtöttük, vízbe öntöttük, és etil-acetáttal extraháltuk. Az extraktumot 2 N vizes nátrium-hidroxid-oldattal és vízzel mostuk, majd 2 N vizes sósavoldattal extraháltuk. A savas vizes extraktum pH-jét szilárd kálium-karbonáttal 8-ra állítottuk, majd etil-acetáttal extraháltuk. Ezt a szerves extraktumot szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. 2,2 g olajos 2-(6'-metil-piridin-3'-il-oxi)-benzaldehydet kaptunk.

25

Infravörös spektrum jellemző sávjai (film): 1697, 1606, 1480 cm⁻¹.

30

NMR-spektrum vonalai: 2,58 (3H, s), 6,86 (1H, s), 7,28 (3H, m), 7,55 (1H, t), 7,95 (1H, m), 8,36 (1H, m), 10,53 (1H, s) ppm.

35

2,08 g 2-(6'-metil-piridin-3'-il-oxi)-benzaldehydet és 1,21 g metil-(metil-szulfonil-metil)-szulfidot 15 ml vízmentes tetrahydrofuranban oldottunk, és az oldatba szobahőmérsékleten, keverés közben, lassú ütemben 1,5 ml Triton B-t (benzil-trimetil-ammónium-hidroxid) csepegtettünk. Az elegyet éjszakán át állni hagytuk, majd vízzel hígítottuk, és etil-acetáttal extraháltuk. Az extraktumot szárítottuk, és csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 3,2 g narancsbarna olajhoz 25 ml 2,6 mólos metanolos hidrogén-klorid-oldatot adtunk, és az elegyet egy éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagytuk. Az oldatot vízzel hígítottuk, és nátrium-karbonáttal pH=8-ra lúgosítottuk. A lúgos elegyet etil-acetáttal extraháltuk. Az extraktumot szárítottuk, bepároltuk, és a kapott 2,23 g barna, olajos maradékot nagyteljesítményű folyadékkromatográfias úton tisztítottuk. Eluálószerként 1:1 térfogatarányú etil-acetát:hexán elegyet használtunk. 1,53 g sárga, olajos 2-(6'-metil-piridin-3'-il-oxi)-fenil-ecetsav-metil-észtert kaptunk.

40

Infravörös spektrum jellemző sávjai (film): 1747, 1488, 1237 cm⁻¹.

45

NMR-spektrum vonalai: 2,54 (3H, s), 3,63 (3H, s), 3,74 (2H, s), 6,84 (1H, d), 7,24 (5H, m), 8,3

50

(1H, d) ppm.

55

60

316 mg nátrium-hidrid (50 tömeg%-os olajos diszperzió) 5 ml dimetil-formammiddal készített, 5 °C-os szuszpenziójába keverés közben 1,3 g 2-(6'-metil-piridin-3'-il-oxi)-fenil-ecetsav-metil-észter, 1,52 g metilformiát és 5 ml dimetil-formamid elegyét csepegtettük. A reakcióelegyet 4 órán át kevertettük, majd vízzel hígítottuk, jégecettel enyhén megsavanyítottuk (pH=4-5), és etil-acetáttal extraháltuk. Az extraktumot szárítottuk, majd csökkentett nyomáson bepároltuk. 1,15 g sárga, olajos 2-[2'-(6"-metil-piridin-3"-il-oxi)-fenil]-3-hidroxi-akrilsav-metil-észtert kaptunk.

NMR-spektrum vonalai: 2,53 (3H, s), 3,63 (3H, s), 6,98 (1H, s), 7,2 (5H, m), 8,21 (1H, d) ppm.

1,14 g így kapott olajos anyagot 15 ml dimetil-formamidban oldunk, az oldathoz 1,1 g kálium-karabonátot adunk, és az elegyet 15 percig kevertettük. Ezután az elegyhez 0,53 g dimetil-szulfát 5 ml dimetil-formammiddal készített oldatát adtuk. A kapott elegyet 30 percig kevertettük, majd vízzel hígítottuk, és az így képződött emulziót etil-acetáttal extraháltuk. Az extraktumot szárítottuk és csökkentett nyomáson bepároltuk. A kapott 2,06 g sárga, olajos maradékot nagyteljesítményű folyadékromatográfiás úton tisztítottuk, eluálószerként etil-acetátot használtunk. 0,73 g halvány-sárga, olajos E-2-[2'-(6"-metil-piridin-3"-il-oxi)-fenil]-3-metoxi-akrilsav-metil-észtert kaptunk.

Infravörös spektrum jellemző sávjai (film): 1705, 1642, 1488 cm⁻¹.

NMR-spektrum vonalai: 2,52 (3H, s), 3,63 (3H, s), 3,81 (3H, s), 6,88 (1H, d), 7,04-7,32 (5H, m), 7,51 (1H, s), 8,26 (1H, d) ppm.

10. példa

Emulgeálható koncentrátum előállítás

A komponenseket összemértük, majd az elegyet az anyagok teljes feloldódásáig kevertük. A következő összetételű emulgeálható koncentrátumot állítottuk elő:

Az I. táblázatban feltüntetett	
57. sz. vegyület	10 tömeg%
Benzil-alkohol	30 tömeg%
Kalcium-dodecil-benzolszulfonát	5 tömeg%
Nonil-fenol 13 móli etilén oxiddal képezett kondenzátuma	10 tömeg%
Alkil-benzolok (olószerkelegy)	45 tömeg%

11. példa

Granulátum előállítás

A következő összetételű granulátumot állítottuk elő:

Az I. táblázatban feltüntetett	
4. sz. vegyület	5 tömeg%
Attapulgit-granulátum	95 tömeg%

A hatóanyagot metilén-dikloridban oldottuk, az oldatot az attapulgit-granulátumra permetezzük, és az oldószert elpárologtattuk.

12. példa

Magcsávázó szer előállítás

A komponensek összekeverésével és a keverék őrlésével állítottuk elő a következő összetételű magcsávázó szert:

Az I. táblázatban feltüntetett

57. sz. vegyület	50 tömeg%
Ásványolaj	2 tömeg%
Porcelánföld	48 tömeg%

13. példa

Porozószer előállítás

A komponensek őrléses homogenizálásával állítottuk elő a következő összetételű porozószert:

Az I. táblázatban feltüntetett	
57. sz. vegyület	5 tömeg%
Talkum	95 tömeg%

14. példa

Szuszpenziós koncentrátum előállítás

A komponenseket golyósmalomban összeőröltük, majd az őrleményt vízben szuszpendáltuk. A következő összetételű szuszpenziós koncentrátumot állítottuk elő:

Az I. táblázatban feltüntetett	
57. sz. vegyület	40 tömeg%
Nátrium-ligninszulfonát	10 tömeg%
Bentonit	1 tömeg%
Víz	49 tömeg%

A kompozíciók közvetlenül felvihetők magvakra, vagy vizes hígítás után permetléként használhatók.

15. példa

Nedvesíthető porkészítmény előállítás

A komponensek őrléses homogenizálásával állítottuk elő a következő összetételű nedvesíthető porkészítményt:

Az I. táblázatban feltüntetett	
57. sz. vegyület	25 tömeg%
Nátrium-lauril-szulfát	2 tömeg%
Nátrium-ligninszulfonát	5 tömeg%
Szilícium-dioxid	25 tömeg%
Porcelánföld	43 tömeg%

16. példa

A készítmények fungicidhatásának vizsgálata

A készítmények fungicidhatását növények levelein élősködő gombakártevőkkel szemben vizsgáltuk a következő módon:

A növényeket 1. vagy 2. sz. John Innes komposzttal töltött, 4 cm átmérőjű apró cserepekben termesztettük.

- 45 A kompozíciók előállításánál a hatóanyagot 5 ml 10 tömeg%-os vizes Dispersol T oldattal őrlöttük össze vagy 5 ml acetonnal vagy acetonnal és etanollal elegyben oldottuk, és a koncentrátumokat közvetlenül felhasználás előtt 200 ml vízzel 100 ppm hatóanyag-tartalomig hígítottuk. A permetleveket a növények leveleire permetezzük, és a talaj bepermetezésével egyúttal a gyökökhez is juttattuk. A permetleveket maximális retenció eléréséig vittük fel a növényekre; a gyökök kezeléséhez körülbelül 40 ppm hatóanyag/száraz talajnak megfelelő mennyiségű kompozíciót használtunk. Gabonafélék kezelése esetén a permetléhez Tween 20-at [poli(oxi-etilén)-szorbitán-monodekanoát] is adtunk 0,05 tömeg% végső koncentrációban. A Dispersol T nátrium-szulfát és formaldehid-nátrium-naftalinszulfonát keveréke.

A növényeket a hatóanyag felvitele után egy vagy két nappal fertőztük meg a gombakártevővel. Kivételt képeztek az Erysiphe graminis-szal végzett kísérletek, amikor a növényeket a bepermetezés előtt 24 órával fertőztük meg. A kórokozók spóraszuszpenzióit a növények leveleire permeteztük. Megfertőzés után a növényeket a fertőzés kifejlődésének kedvező környezetbe helyeztük, és a kórokozó fajtájától és a környezeti körülményektől függően 4–14 nap elteltével értékeltük az eredményeket. Az eredményeket 0 és 4 közötti számskálával jellemeztük, ahol az egyes számértékek jelentése a következő:

- 4: fertőzés nem észlelhető,
 3: nyomnyi – 5%-os fertőzés a kezeletlen kontrollhoz viszonyítva,
 2: 6–25%-os fertőzés a kezeletlen kontrollhoz viszonyítva,
 1: 26–59%-os fertőzés a kezeletlen kontrollhoz viszonyítva,
 0: 60–100%-os fertőzés a kezeletlen kontrollhoz viszonyítva.
 10 Az eredményeket az V. táblázatban közöljük.

V. táblázat

A vegyület sor-száma	A táblázat száma	Puccinia recondita (búzában)	Erysiphe graminis (árpán)	Venturia inaequalis (almán)	Pyricularia oryzae (rizsen)	Cercospora arachidicola (földimogyorón)	Plasmopara viticola (szőlőn)	Phytophthora infestans (paradicsomon)
1.	I.	4	4	4	4	3	4	4
2.	I.	3*	4*	4*	2*	0*	4*	4*
4.	I.	4	4	2	4	4	4	–
5.	I.	4	4	–	3	3	4	–
6.	I.	2	4	4	4	4	4	4
10.	I.	3	4	4	4	4	4	3
11.	I.	4	4	4	4	4	4	3
57.	I.	3	4	4	0	4	1	0
14.	I.	3**	2**	0**	0**	4**	4**	0**
119.	I.	0	4	4	0	0	0	0
120.	I.	3	0	0	0	4	0	0
121.	I.	3	0	0	0	0	0	0
123.	I.	4	4	4	4	–	4	0
124.	I.	2	0	4	0	0	0	0
125.	I.	4	0	3	0	0	4	0
27.	I.	4	0	0	2	4	4	0
28.	I.	2	0	0	0	0	4	0
29.	I.	2	4	4	2	4	4	3
30.	I.	4	4	4	1	4	3	3
31.	I.	4	4	4	3	0	4	–
1.	II.	4	4	4	3	4	4	0
2.	II.	2	3	0	0	1	4	0
1.	III.	0*	0*	3*	0*	0*	0*	0*
2.	III.	3	0	3	0	0	0	0
3.	I.	4	4	4	4	4	4	–
7.	I.	4	4	4	4	4	0	–
8.	I.	4	4	4	4	4	4	–
9.	I.	4	4	4	4	4	4	–
12.	I.	4	4	4	4	4	4	–
15.	I.	3	4	4	3	3	4	3
16.	I.	4	4	4	–	4	4	3
17.	I.	0*	4*	4*	4*	3*	0*	–
18.	I.	4	4	4	4	4	4	–
34.	I.	4	4	4	0	4	4	–
35.	I.	4	4	4	4	4	4	–
36.	I.	4	4	4	4	4	4	–
37.	I.	4	4	4	4	4	4	–
38.	I.	4	4	4	4	4	4	–
40.	I.	2	4	4	2	0	0	–
41.	I.	2	4	4	0	0	4	–
42.	I.	4	4	4	3	0	4	–

A vegyület sor-száma	A táblázat száma	Puccinia recondita (búzán)	Erysiphe graminis (árpán)	Venturia inaequalis (almán)	Pyricularia oryzae (rizsen)	Cercospora arachidicola (földimogyorón)	Plasmopara viticola (szőlőn)	Phytophthora infestans (paradicsomon)
43.	I.	4	4	4	0	0	4	4
44.	I.	4	3	4	–	4	4	4
45.	I.	4	4	4	4	4	4	4
46.	I.	4	4	4	4	4	4	0
47.	I.	4	4	4	4	3	4	4
48.	I.	4	4	4	4	3	4	3
49.	I.	3*	4*	4*	3*	4*	4*	4*
50.	I.	4	4	4	–	4	4	4
51.	I.	4	4	4	–	4	4	3
52.	I.	4	4	4	–	4	4	4
53.	I.	4***	4***	4***	3***	3***	4***	4***
54.	I.	4	4	4	–	4	4	–
55.	I.	–	4	4	4	4	4	4
56.	I.	–	4	4	4	4	4	3

*Csak a leveleket permetezzük be 25 ppm hatóanyag-tartalmú készítménnyel.

**Csak a leveleket permetezzük be 40 ppm hatóanyag-tartalmú készítménnyel.

***Csak a leveleket permetezzük be 10 ppm hatóanyag-tartalmú készítménnyel.

Az I. táblázatban feltüntetett 2. sz. vegyület árpán 1 ppm hatóanyag-tartalmú készítmény formájában felvéve Erysiphe graminis-szel szemben teljes védőhatást fejtett ki (kódjel: 4)

17. példa

A készítmények növényi növekedést szabályozó hatásának vizsgálata

A vizsgálatokat hatóanyagként az I. táblázatban fel-tüntetett 4., 5., 6., 11., 57., 122., 125., 126. és 127. sz. vegyületet tartalmazó készítményekkel végeztük.

A vizsgálatok során a teljes növényre kifejtett hatásokat értékeltük. A kísérletekbe bevont növények fajtáját és fejlettségi állapotát a VI. táblázatban közöljük.

A kísérletekhez a 10. példa szerint előállított, majd vízzel hígított 4000 ppm (paradicsom esetén 2000, illetve 500 ppm) hatóanyag-tartalmú permetleveket használtunk. 1 hektár termőterületre 1000 liter permetlevet, ennek megfelelően 4 kg hatóanyagot vittünk fel. A permetlevet, SS8004E (Teejet) fűvókával

30 felszerelt permetezőkészülékkel juttattuk a kezelendő területre.

A bepermetezett növényeket 25 °C nappali és 22 °C éjszakai hőmérséklet (gabonafélék – azaz búza és árpa – esetén 13–16 °C nappali és 11–13 °C éjszakai hőmérséklet) fenntartásával üvegházban természet-tük. Szükség esetén a növényeket kiegészítő fényforrással megvilágítottuk annak érdekében, hogy átlagosan 16 órás (legalább 14 órás) napi fotoperiódust biztosítsunk.

35 A növény fajtájától és az évszaktól függően 2–6 hét elteltével értékeltük az eredményeket. A növények morfológiai jellemzőit kezeletlen kontrollok megfelelő adataival hasonlítottuk össze. Az eredményeket a VII. táblázatban közöljük.

VI. táblázat

neve	A növény jele	fajtája	A növény kezeléskori fejlettségi állapota	Növények száma 7,5 cm átmérőjű cserepenként	A komposzt típusa
Árpa	BR	Atem	1–1,5 levél	4	John Innes
Búza	WW	Timmo	1–1,5 levél	4	John Innes
Kukorica	MZ	Earliking	2,25–2,5 levél	1	tőzeg
Alma	AP	Red Delicious	4–5 levél	1	John Innes
Rizs	RC	Ishikari	2–2,5 levél	4	John Innes
Paradicsom	TO	Ailsa Craig	2–2,5 levél	1	tőzeg

VII. táblázat

A vegyület sorszáma	A táblázat száma	BR	WW	RC	AP	MZ	TO	TO*	TO**
4.	I.	nv	nv	nv	nv	nv	nv	2AT	2AT
5.	I.	1				2A	nv	1AT	1AT
6.	I.	nv	nv	nv	nv	nv	3A	nv	nv
11.	I.	nv		nv	nv	1A	nv	nv	nv
57.	I.	nv	nv	nv	1	nv	nv	1	
122.	I.	nv		nv	nv		nv	1	1
125.	I.						3	nv	nv
126.	I.							nv	nv
127.	I.						G	nv	nv

Jelmagyarázat a VII. táblázathoz:
 *2000 ppm hatóanyag-tartalmú permetlével végzett vizsgálat
 **500 ppm hatóanyag-tartalmú permetlével végzett vizsgálat
 nv=nem vizsgáltuk
 1=10–30%-os növekedésgátlás

2=21–60%-os növekedésgátlás
 3=61–100%-os növekedésgátlás
 üres hely: 10%-osnál kisebb növekedésgátlás
 G=mélyebb zöld szín
 A=csúcssérülés
 T=bokrosodás vagy oldalhajtás-képződés

18. példa

A készítmények inszekticidhatásának vizsgálata

A vizsgálatokhoz 100–500 ppm hatóanyag-tartalmú folyékony készítményeket használtunk. A készítmények előállításánál a hatóanyagot 5 ml acetonnal oldottuk, és az oldatot 0,1 tömeg% Synperonic NX (alkil-fenol-etilén-oxid-kondenzátum) nedvesítőszert tartalmazó 200 ml vízzel a kívánt végső hatóanyag-tartalomig hígítottuk.

A rovarkártéveket hordozóra (rendszerint a kártevők táplálékára vagy a gazdanövényre) helyeztük, és a hordozót és/vagy a kártevőt a vizsgálandó készítménnyel kezeltük. A kontakt hatásvizsgálatokban a kártevőt és a hordozót, a maradék hatás vizsgálata során csak a hor-

dozót kezeltük. A kezeléstől számított 1–7 nap elteltével megszámoltuk az elpusztult kártevőket.

A vizsgálatok körülményeit a VIII. táblázatban, az eredményeket a IX. táblázatokban közöljük. A hatást 9-es, 5-ös vagy 0 értékkel jellemeztük, ahol a 9-es érték 80–100%-os pusztulást (Meloidogyne incognita esetén a gyökércsomók számának 70–100%-os csökkenését a kezeletlen kontrollhoz viszonyítva), az 5-ös érték 50–79%-os pusztulást (Meloidogyne incognita esetén a gyökércsomók számának 50–69%-os csökkenését a kezeletlen kontrollhoz viszonyítva), míg a 0 érték 50%-osnál kisebb pusztulást (Meloidogyne incognita esetén a gyökércsomók számának 50%-osnál kisebb csökkenését a kezeletlen kontrollhoz viszonyítva) jelent.

40

VIII. táblázat

A kártevő jele	A kártevő neve	Hordozóanyag/ táplálék	A vizsgálat típusa (napok)	Értékelés
TU	Tetranychus urticae (szövőtka, peték)	zöldbab levél	kontakt	3
CP	Chilo partellus (kukoricaszár-furóbogár)	olajrepce levél	maradék	3
DB	Diabrotica balteata (gyökérféreg, lárvák)	szűrőpapír/ kukoricaszem	maradék	3
MD	Musca domestica (házilég, kifejlett példány)	vatta/cukor	kontakt	1
MI	Meloidogyne incognita (lárvák)	fél in-vitro	maradék	7

IX. táblázat

A vegyület - sorszáma az I. táblázatban	A hatóanyag mennyisége ppm	Inszekticidaktivitás				
		TU	CP	DB	MD	MI
4.	500	0	9	5	9	-
5.	500	0	-	9	0	-
	250	-	-	-	-	9

19. példa

Vizes szuszpenzió előállítás

A komponensek golyósmalomban végzett összeőrlésével és az őrlemény vizes hígításával állítottuk elő a következő összetételű vizes szuszpenziót:

2. sz. vegyület (I. táblázat)	0,0001 tömeg%
Dispersol T	0,005 tömeg%
Víz ad	100 tömeg%

20. példa

Granulátum előállítás

A hatóanyagot oldószerben oldottuk, az oldatot porcelánföld-granulátumra permeteztük, és az oldószert elpárologtattuk. A következő összetételű granulátumot állítottuk elő:

2. sz. vegyület (I. táblázat)	95 tömeg%
Porcelánföld-granulátum	5 tömeg%

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás az (I) általános képletű akrilsavszármazékok és sztereoizomerjeik előállítására – a képletben

R^1 és R^2 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,

A oxigénatomot vagy $-S(O)_n$ -csoportot jelent, amelyben n értéke 0, 1 vagy 2 és

W jelentése kinililcsoport,

1–4 halogénatommal szubsztituált piridilcsoport vagy N-oxidja, egy nitrocsoporttal és egy halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport,

1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-, ciano-, nitro-, amino-, formamido-, 1–4 szénatomos alkanoil-, benzil-oxi-karbonil-, fenil- vagy (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben 1-(metoxi-karbonil)-2-metoxi-etenil-szubsztituenst hordozó fenoxicsoporttal egyszerűen szubsztituált piridilcsoport,

egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy fenoxicsoporttal szubsztituált piridilcsoport,

egy vagy két halogénatommal szubsztituált pirimidinilcsoport, egy halogénatommal és egy halogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirimidinilcsoport, vagy

1–4 szénatomos alkoxicsoporttal, fenilcsoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben egy halogén-, ciano- vagy nitro-szubsztituenst hordozó fenoxicsoporttal egyszerűen szubsztituált pirimidinilcsoport,

és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz,

azzal a feltétellel, hogy ha A oxigénatomot és R^1 és R^2 egyaránt metilcsoportot jelent, akkor W jelentése (trifluor-metil)-piridin-csoporttól eltérő –,

azzal jellemezve, hogy

a) a (III) általános képletű vegyületeket – a képletben R^1 , A és W jelentése a tárgyi kör szerinti – oldószer jelenlétében bázissal és egy R^2 -L általános képletű vegyülettel reagáltatjuk – a képletben R^2 jelentése a tárgyi kör szerinti L kilépőcsoportot jelent –; vagy

b) a (XIII) általános képletű vegyületekből – a képletben R^1 , R^2 , A és W jelentése a tárgyi kör szerinti – R^2OH általános képletű alkoholt hasítunk le; vagy

c) a (IX) általános képletű vegyületeket – a képletben R^1 , R^2 és A jelentése a tárgyi kör szerinti – oldószerben, bázis és adott esetben egy átmeneti fém- vagy átmeneti fémsókatalizátor jelenlétében W-L általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben W jelentése a tárgyi kör szerinti és L kilépőcsoportot jelent –;

és kívánt esetben az A helyén kénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket a megfelelő, A helyén $-SO-$ vagy $-SO_2-$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületekké oxidáljuk. (Elsőbbsége: 1987. 04. 15.)

2. Eljárás az (I) általános képletű akrilsavszármazékok és sztereoizomerjeik előállítására – a képletben R^1 és R^2 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,

A oxigénatomot vagy $-S(O)_n$ -csoportot jelent, amelyben n értéke 0, 1 vagy 2 és

W jelentése 1–4 halogénatommal szubsztituált piridilcsoport vagy N-oxidja,

egy nitrocsoporttal és egy halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport,

1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-, ciano-, nitro-, amino-, formamido-, 1–4 szénatomos alkanoil-, benzil-oxi-karbonil-, fenil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil- vagy fenoxicsoporttal egyszerűen szubsztituált piridilcsoport,

egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy fenoxicsoporttal szubsztituált piridilcsoport,

egy vagy két halogénatommal szubsztituált pirimidinilcsoport, egy halogénatommal és egy halogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirimidinilcsoport, vagy

1–4 szénatomos alkoxicsoporttal, fenilcsoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben egy halogén-,

ciano- vagy nitro-szubsztituenst hordozó fenoxi-csoporttal egyszeresen szubsztituált pirimidinilcsoport,
és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz,
azzal a feltétellel, hogy ha A oxigénatomot és R¹ és R² egyaránt metilcsoportot jelent, akkor W jelentése (trifluor-metil)-piridil-csoporttól eltérő -,
azzal jellemezve, hogy
a) a (III) általános képletű vegyületeket – a képletben R¹, A és W jelentése a tárgyi kör szerinti – oldószer jelenlétében bázissal és egy R²-L általános képletű vegyülettel reagáltatjuk – a képletben R² jelentése a tárgyi kör szerinti és L kilépőcsoportot jelent –; vagy
b) a (XIII) általános képletű vegyületekből – a képletben R¹, R², A és W jelentése a tárgyi kör szerinti – R²OH általános képletű alkoholt hasítunk le; vagy
c) a (IX) általános képletű vegyületeket – a képletben R¹, R² és A jelentése a tárgyi kör szerinti – oldószerben, bázis és adott esetben egy átmeneti fém- vagy átmeneti fémsókatalizátor jelenlétében W-L általános képletű vegyületekkel reagáltatjuk – a képletben W jelentése a tárgyi kör szerinti és L kilépőcsoportot jelent –;
és kívánt esetben az A helyén kénatomot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket a megfelelő, A helyén -SO- vagy -SO₂- csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületekké oxidáljuk. (Elsőbbsége: 1986. 12. 23.)

3. Eljárás az (I) általános képletű akrilavszármazékok és sztereoizomerjeik előállítására – a képletben R¹ és R² 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent, A oxigénatomot jelent, W jelentése 1–4 halogénatommal szubsztituált piridilcsoport, egy nitrocsoporttal és egy halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-, ciano-, nitro-, amino-, formamido-, 1–4 szénatomos alkanoil-, benzil-oxi-karbonil-, fenil-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonil- vagy fenoxicsoporthal egyszeresen szubsztituált piridilcsoport, egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy fenoxicsoporthal szubsztituált piridilcsoport, egy vagy két halogénatommal szubsztituált pirimidinilcsoport, egy halogénatommal és egy halogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirimidinilcsoport, vagy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal, fenilcsoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben egy halogén-, ciano- vagy nitro-szubsztituenst hordozó fenoxicsoporthal egyszeresen szubsztituált pirimidinilcsoport,
és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz,
azzal a feltétellel, hogy ha R¹ és R² egyaránt metilcsoportot jelent, akkor W jelentése (trifluor-metil)-piridil-csoporttól eltérő -,
azzal jellemezve, hogy a (III) általános képletű ve-

gyületeket – a képletben R¹, A és W jelentése a tárgyi kör szerinti – oldószer jelenlétében bázissal és egy R²-L általános képletű vegyülettel reagáltatjuk – a képletben R² jelentése a tárgyi kör szerinti és L kilépőcsoportot jelent. (Elsőbbsége: 1986. 04. 17.)

4. Fungicidkészítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,0001–95 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaz E-izomer formájában – a képletben R¹ és R² 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,
A oxigénatomot vagy -S(O)_n-csoportot jelent, amelyben n értéke 0, 1 vagy 2 és
W jelentése kinolilcsoport,
egy vagy két halogénatommal szubsztituált piridilcsoport vagy N-oxidja, egy nitrocsoporttal és egy halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport,
egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy fenoxicsoporthal szubsztituált piridilcsoport,
ciano-, 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil-, nitro-, amino-, formamido-, 1–4 szénatomos alkoxi-, vagy fenilcsoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben 1-(metoxi-karbonil)-2-metoxi-etenil-szubsztituenst hordozó fenoxicsoporthal egyszeresen szubsztituált piridilcsoport,
egy vagy két halogénatommal szubsztituált pirimidinilcsoport, egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkil- vagy halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirimidinilcsoport, vagy egy 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal, fenilcsoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben egy halogén-, ciano- vagy nitro-szubsztituenst hordozó fenoxicsoporthal szubsztituált pirimidinilcsoport,
és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz,
azzal a feltétellel, hogy ha A oxigénatomot és W (trifluor-metil)-piridilcsoportot jelent, akkor a hatóanyag-tartalom 0,0005–50 tömeg%-tól eltérő -,
szilárd vagy folyékony hordozóanyagokkal vagy hígítószerrel, előnyösen agyagásvánnyal, talkummal szilícium-dioxiddal, aromás szénhidrogénekkel és/vagy vízzel, és adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyagokkal, előnyösen aromás szulfonsav-sókkal, szulfonsavészter-sókkal és/vagy etilén-oxid alkil-fenolokkal képezett kondenzátumaival együtt. (Elsőbbsége: 1987. 04. 15.)

5. Fungicidkészítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,0001–95 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaz E-izomer formájában – a képletben R¹ és R² 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent,
A oxigénatomot vagy -S(O)_n-csoportot jelent, amelyben n értéke 0, 1 vagy 2, és
W jelentése egy vagy két halogénatommal szubsztituált piridilcsoport vagy N-oxidja,
egy nitrocsoporttal és egy halogénezett 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport,
egy halogénatommal és egy 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4 szénatomos alkil- vagy fenoxicsoporthal szubsztituált piridilcsoport,
ciano-, 1–4 szénatomos alkil-, halogénezett 1–4

szénatomos alkil-, nitro-, amino-, formamido-, 1-4 szénatomos alkoxi- vagy fenil- vagy fenoxicsoporthal egyszerűen szubsztituált piridilcsoport, egy vagy két halogénatommal szubsztituált pirimidinilcsoport, egy halogénatommal és egy 1-4 szénatomos alkil- vagy halogénezett 1-4 szénatomos alkil-csoporttal szubsztituált pirimidinilcsoport, vagy egy 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal, fenilcsoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben egy halogén-, ciano- vagy nitro-szubsztituenst hordozó fenoxicsoporthal szubsztituált pirimidinilcsoport,

és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz,

azzal a feltétellel, hogy ha A oxigénatomot és W (trifluor-metil)-piridil-csoportot jelent, akkor a hatóanyag-tartalom 0,0005-50 tömeg%-tól eltérő -,

szilárd vagy folyékony hordozóanyagokkal vagy hígítószerekkel, előnyösen agyagásvánnyal, talkummal, szilícium-dioxiddal, aromás szénhidrogénekkel és/vagy vízzel, és adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyagokkal, előnyösen aromás szulfonsavsókkal, szulfonsavészter-sókkal és/vagy etilén-oxid alkil-fenolokkal képezett kondenzátumaival együtt. (Elsőbbsége: 1986. 12. 23.)

6. Fungicidkészítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,0001-95 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaz E-izomer formájában - a képletben R^1 és R^2 1-4 szénatomos alkilcsoportot jelent,

A oxigénatomot jelent,

W jelentése egy vagy két halogénatommal szubsztituált piridilcsoport,

egy nitrocsoporttal és egy halogénezett 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált piridilcsoport, egy halogénatommal és egy 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil- vagy fenoxicsoporthal szubsztituált piridilcsoport,

ciano-, 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, nitro-, amino-, formamido-, 1-4 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy fenoxicsoporthal egyszerűen szubsztituált piridilcsoport,

egy vagy két halogénatommal szubsztituált pirimidinilcsoport, egy halogénatommal és egy 1-4 szénatomos alkil-, vagy halogénezett 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirimidinilcsoport, vagy

1-4 szénatomos alkoxicsoporthal, fenilcsoporttal vagy a benzolgyűrűn adott esetben egy halogén-, ciano- vagy nitro-szubsztituenst hordozó fenoxicsoporthal szubsztituált pirimidinilcsoport,

és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz,

azzal a feltétellel, hogy ha W jelentése (trifluor-metil)-piridil-csoport, akkor a hatóanyag-tartalom 0,0005-50 tömeg%-tól eltérő -,

5 szilárd vagy folyékony hordozóanyagokkal vagy hígítószerekkel, előnyösen agyagásvánnyal, talkummal, szilícium-dioxiddal, aromás szénhidrogénekkel és/vagy vízzel, és adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyagokkal, előnyösen aromás szulfonsavsókkal, szulfonsavészter-sókkal és/vagy etilén-oxid alkil-fenolokkal képezett kondenzátumaival együtt. (Elsőbbsége: 1986. 04. 17.)

7. Insekticid- és nematocidkészítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,05-95 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaz E-izomer formájában - a képletben

R^1 és R^2 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport,

A jelentése oxigénatom, és

W jelentése egy halogénatommal szubsztituált piridilcsoport,

és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz -,

szilárd vagy folyékony hordozóanyagokkal vagy hígítószerekkel, előnyösen agyagásvánnyal, talkummal, szilícium-dioxiddal, aromás szénhidrogénekkel és/vagy vízzel, és adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyagokkal, előnyösen aromás szulfonsavsókkal, szulfonsavészter-sókkal és/vagy etilén-oxid alkil-fenolokkal képezett kondenzátumaival együtt. (Elsőbbsége: 1987. 04. 15.)

8. Növényi növekedést szabályozó hatású készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,05-95 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaz E-izomer formájában - a képletben

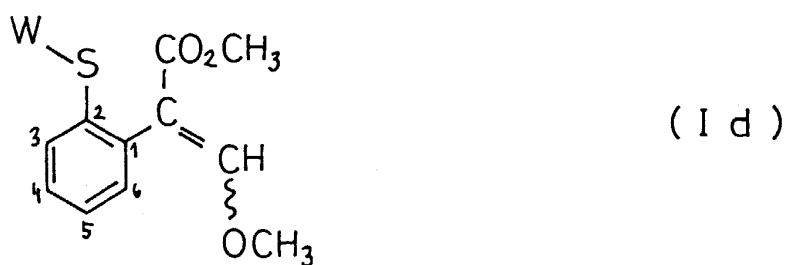
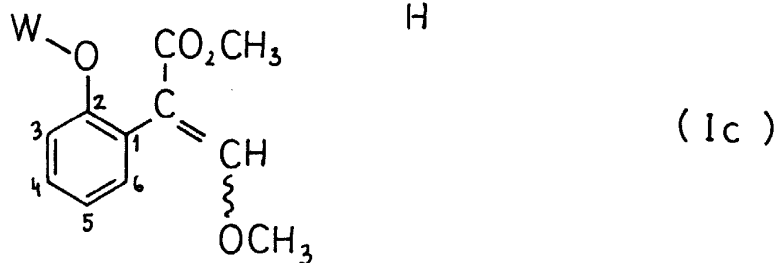
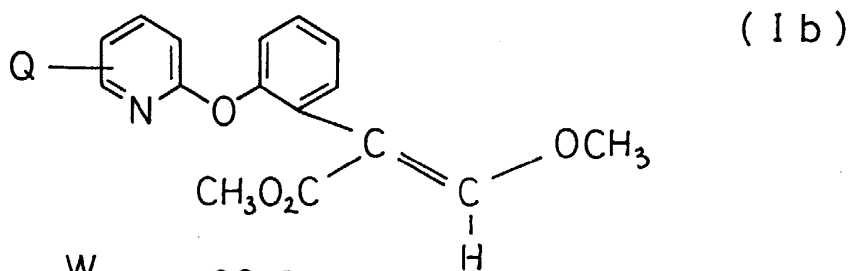
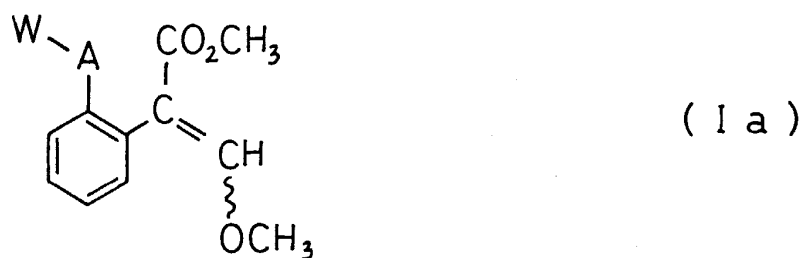
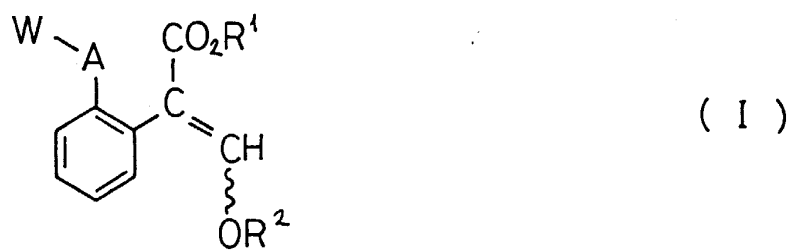
R^1 és R^2 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport,

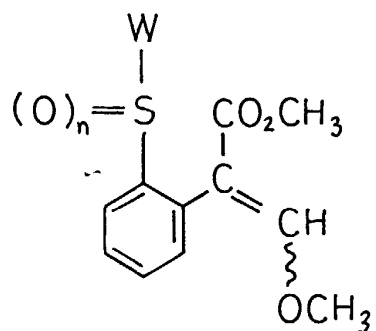
35 A jelentése oxigénatom, és

W jelentése 1-4 halogénatommal vagy 1-4 szénatomos alkil- vagy halogénezett 1-4 szénatomos alkil-csoporttal szubsztituált piridilcsoport vagy egy vagy két halogénatommal vagy egy halogénatommal és egy halogénezett 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált pirimidilcsoport,

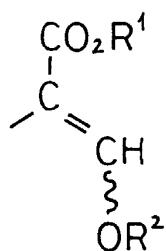
és a W csoport gyűrűtag-szénatomon keresztül kapcsolódik az A csoporthoz - ,

45 szilárd vagy folyékony hordozóanyagokkal vagy hígítószerekkel, előnyösen agyagásvánnyal, talkummal, szilícium-dioxiddal, aromás szénhidrogénekkel és/vagy vízzel, és adott esetben ionos vagy nemionos felületaktív anyagokkal, előnyösen aromás szulfonsavsókkal, szulfonsavészter-sókkal és/vagy etilén-oxid alkil-fenolokkal képezett kondenzátumaival együtt. (Elsőbbsége: 1986. 04. 17.)

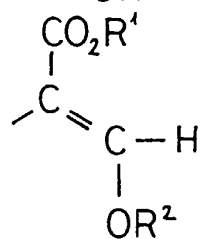




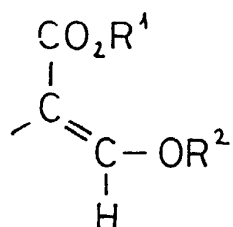
(1e)



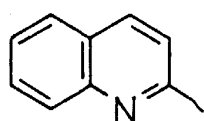
(a)



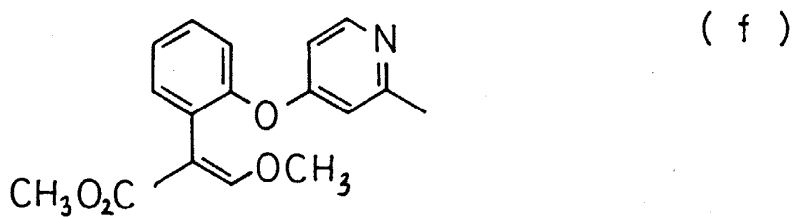
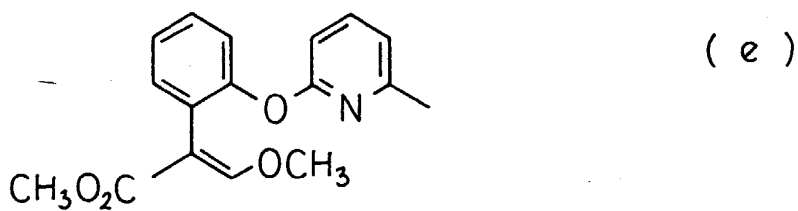
(b)



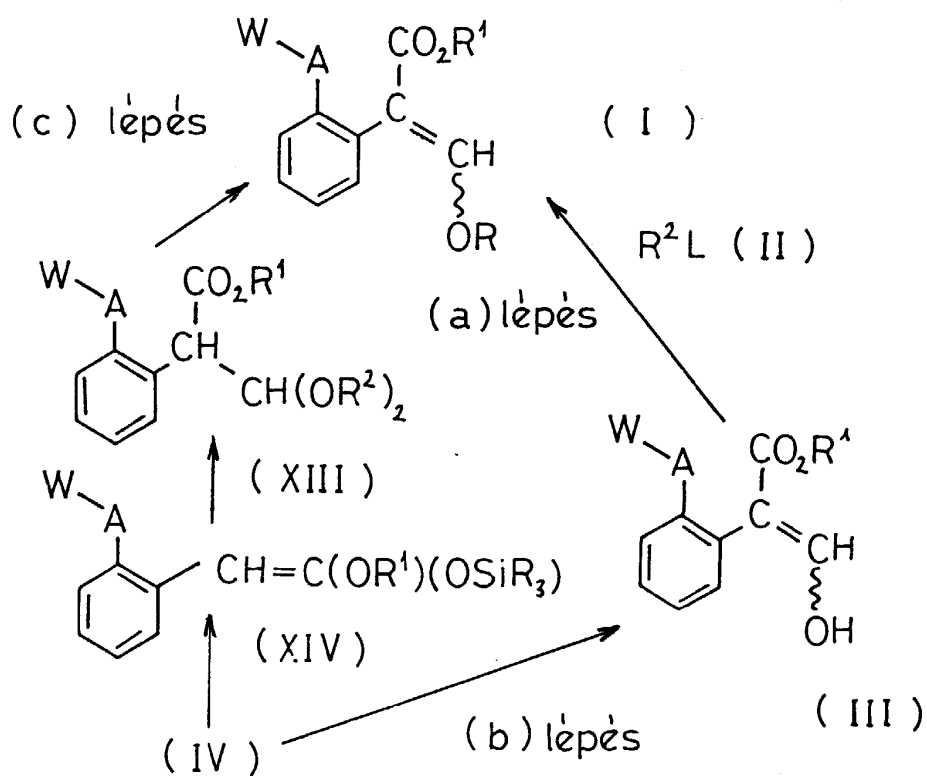
(c)



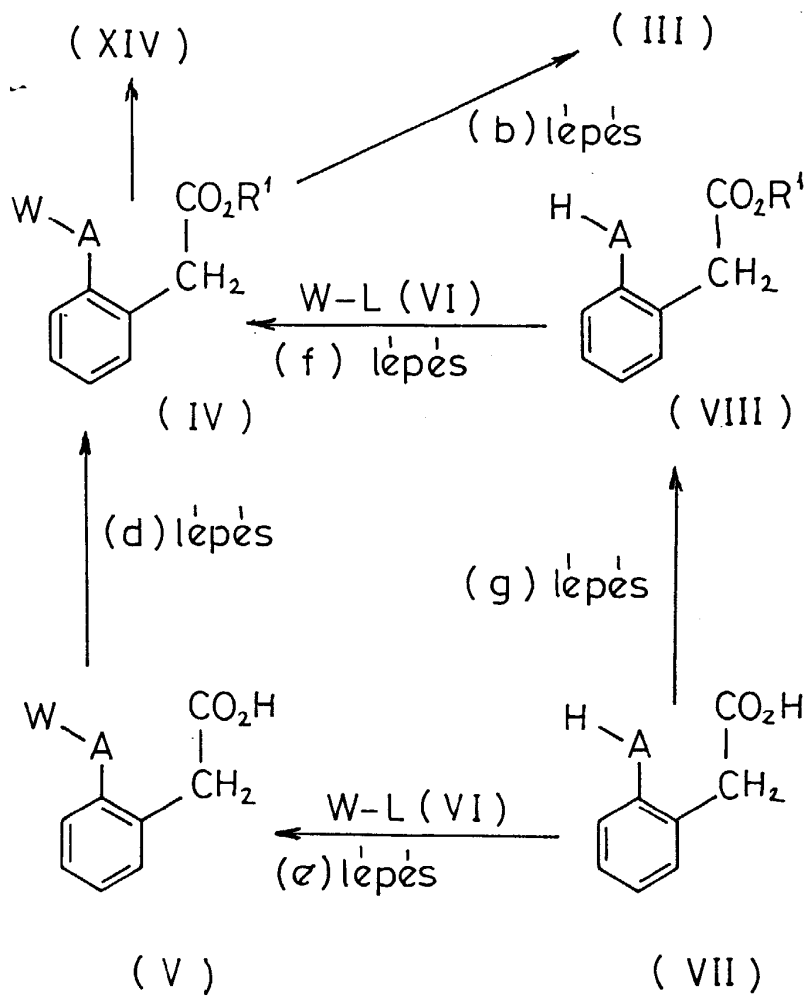
(d)



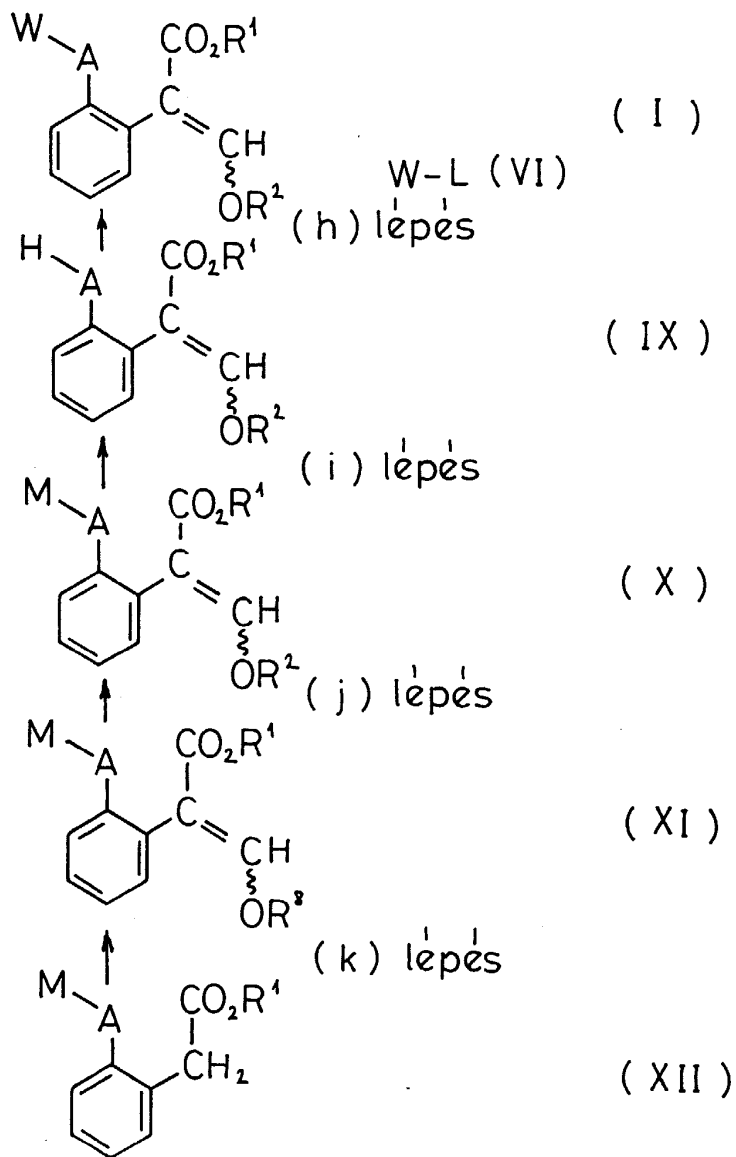
(A) reakcióvázlat



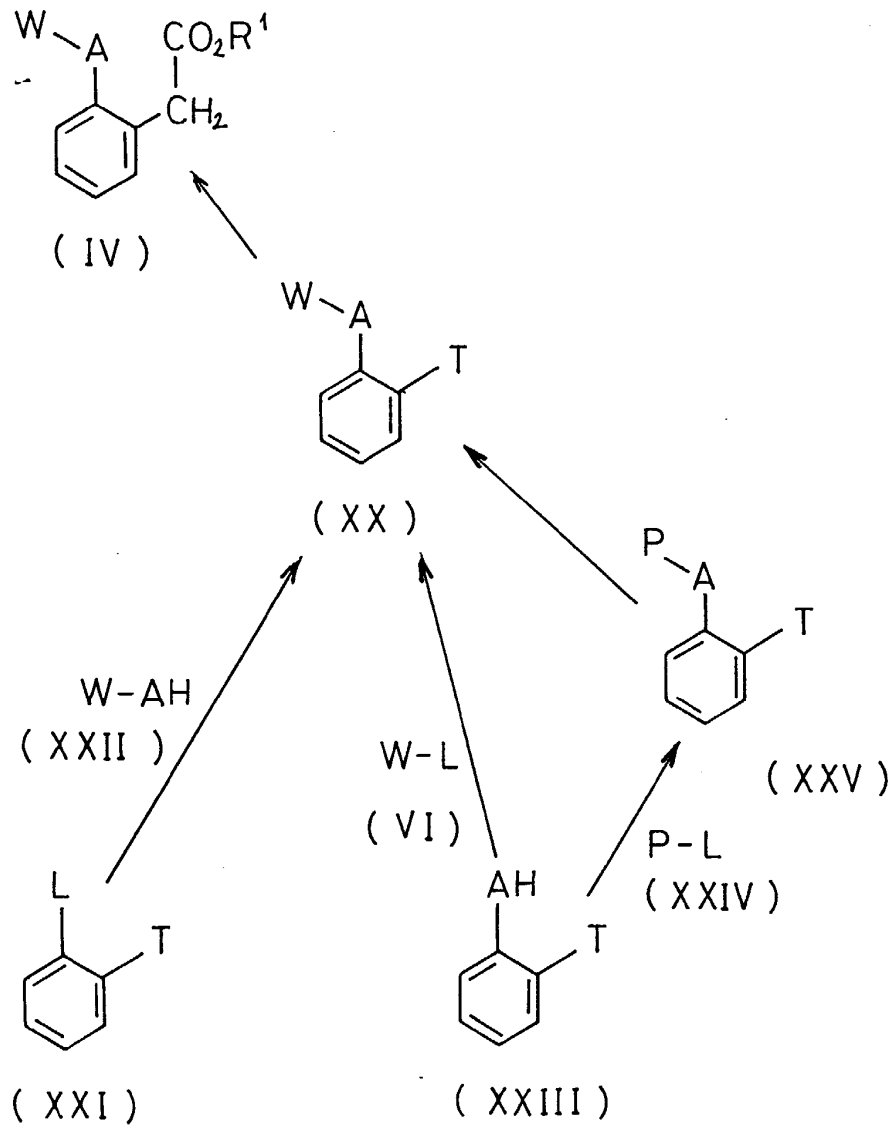
(A) reakcióvázlat folytatása



(B) reakcióvázlat



(C) reakcióvázlat



Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: dr. Szvoboda Gabriella osztályvezető
AGUILAR & TÁRSA Kft
Felelős vezető: Javier Aguilar ügyvezető ig.