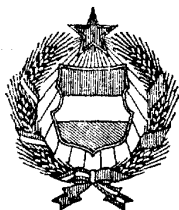


MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

180669

Bejelentés napja: 1978. IX. 28.

(BA—3710)

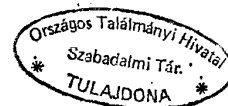
Elsőbbsége: 1977. IX. 29. (P 27 43 767.8)
Német Szövetségi Köztársaság

Közzététel napja: 1982. VIII. 30.

Megjelent: 1984. VIII. 31.

Nemzetközi osztályozás:

NSZO₃
A 01 N 43/64
C 07 D 249/08



Feltalálók:

dr. Kramer Wolfgang vegyész, Wuppertal,
prof. dr. Büchel Karl vegyész, Wuppertal,
dr. Pflugbeil Wolf-Dietrich vegyész, Wuppertal,
dr. Frohberger Paul-Ernst biológus, Leverkusen,
dr. Brandes Wilhelm okl. mezőgazdász, Leichlingen,
Német Szövetségi Köztársaság

Szabadalmas:

Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen,
Német Szövetségi Köztársaság

Hatóanyagként diasztereomer triazolil-(helyettesített fenoxi)-dimetil-butanolokat tartalmazó fungicid készítmények és eljárás a hatóanyagok előállítására

1

A találmány fungicid készítményekre vonatkozik, amelyek hatóanyagként valamely (I) általános képletű triazolil-(helyettesített fenoxi)-dimetil-butanol, a következőkben A-val jelölt diasztereomer alakjai enantiomer páryait — mely képletben

X jelentése halogénatom vagy fenilcsoport, H_(a) és H_(b) protonok az NMR-spektrumban a kisebb kapcsolási konstansúak —

tartalmazzák 0,1—60 súly% koncentrációban, hordozóanyagokkal és/vagy felületaktív anyagokkal összekeverve, valamint eljárás az új hatóanyagok előállítására.

A találmány szerinti (I) általános képletű triazolil-(helyettesített fenoxi)-dimetil-butanol diasztereomer A-alakjait — ahol X, H_(a) és H_(b) jelentése a megadott — oly módon állíthatjuk elő, hogy valamely (II) általános képletű triazolil-keton-származékot — ahol X jelentése a megadott — szekunder alkoholátok segítségével, valamely hígítószert jelenlétében sztereoselektív redukciónak vetünk alá.

A találmány szerinti hatóanyagoknak erős fungicid hatásuk van.

Két aszimmetriás szénatommal rendelkező vegyületek a két diasztereomer formában, a treo- és eritro-alakban fordulhatnak elő. A találmány szerinti hatóanyagoknak még nem ismerjük az abszolút konfigurációját, ezért szerepelnek a képletekben hullámvonalak. Az A- és a B-alakot úgy különböztetjük meg, hogy fizikai-kémiai tulajdonságaik alapján egyértelműen jellemezhetők, nevezetesen a hidrofílabb alak, az A-alak H_(a) és H_(b)

2

protonjainak kisebb a kapcsolási konstansuk az NMR-spektrumban.

Ismeretes, hogy a triazolil-(helyettesített fenoxi)-dimetil-butanolok diasztereomer keverékeinek, valamint az egyes triazolil-(helyettesített fenoxi)-dimetil-butanol-diasztereomereknek általában fungicid hatásuk van (l. a 2 324 010 számú német szövetségi köztársaság-beli közrebocsátási iratot).

A találmány szerinti új diasztereomer A-alakú hatóanyagok fungicid hatása meglepő módon tetemesen nagyobb, mint a technika állásából ismert triazolil-(helyettesített fenoxi)-dimetil-butanolok diasztereomer keverékei. A találmány szerinti hatóanyagok ily módon gazdagítják a technikát.

A technika állása ismeretében igazán nem volt várható, hogy a találmány szerinti diasztereomer A-alakú hatóanyagok fungicid hatása annyira erős lesz, amikor az analóg B-alakú vegyületek csak alig aktívak.

Ha kiindulási anyagokként 1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ont és alumínium-izopropilátot alkalmazunk, úgy a reakció lefutását az a) reakcióvázlat szemlélteti.

A kiindulási anyagként alkalmazott triazolil-ketont a (II) képlet általánosan definiálja — ahol X jelentése halogénatom, mint fluor-, klór-, bróm- és jódatom vagy fenilcsoport.

A találmány szerinti hatóanyagokban X előnyös jelentése p-klóratom vagy p-fenil-csoport.

Igen jó hatású találmány szerinti hatóanyagok példaként megemlítjük az

180669

1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-olt és az

1-(4-bifenilil-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-olt.

A (II) általános képletű kiindulási vegyületek — ahol X jelentése a megadott — ismertek (l. a 2 324 010 és a 2 455 955 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratokat). Az ott leírt eljárások értelmében úgy állíthatjuk elő, hogy valamely megfelelően szubsztituált 1-(aril-oxi)-1-halogén-3,3-dimetil-bután-2-ont, adott esetben valamely savmegkötőszer jelenlétében, 60—120 °C hőmérsékleten 1,2,4-triazollal reagáltatunk.

A (II) általános képletű kiindulási vegyületek képviselőit az I. táblázatban foglaltuk össze — ahol megadtuk X jelentését, valamint a megfelelő azonosítási adatot: op.-ot vagy fp.-ot [°C vagy °C/mbar].

I. táblázat
(II) általános képletű vegyületek

X	Op., °C, illetve fp., °C/mbar
4-klór	75
4-fenil	105—106
4-bróm	89—92
4-fluor	160/0,4
4-jód	107—108
2-fluor	73—74
3-bróm	79—80
2-klór	110
3-klór	65—67

A találmány szerinti hatóanyagok előállításának (II) általános képletű vegyületek — ahol X jelentése a megadott — sztereospecifikus redukcióját szekunder alkoholátok segítségével végezzük. Előnyösen alkalmazhatók az alumínium szekunder alkoholátjai, különösen az alumínium-izopropilát, alumínium-szek-butilát és az alumínium-ciklohexilát.

E találmány szerinti reakció hígítószerként alkalmazhatunk inert oldószereket, például előnyösen alkoholátokat, így különösen izopropanolt és szek-butanolat.

A találmány szerinti hatóanyagok előállításának reakciójának hőmérsékletét széles határok között változtathatjuk. Általában 80—120 °C hőmérsékleten, előnyösen az oldószer forrási hőmérsékletén dolgozunk.

A reakció kivitelezésénél 1 mól (II) általános képletű keton-származékra — ahol X jelentése a megadott — előnyösen 0,35—1,5 mól szekunder alkoholátot alkalmazunk.

A találmány szerinti hatóanyag izolálása céljából vákuumban lepároljuk a felesleges oldószert és a kapott alumínium-vegyületet híg kénsav-oldattal elbontjuk. A további feldolgozást a szokásos módon végezzük.

A találmány szerinti reakció egy előnyös foganatosítási módja értelmében célszerűen úgy járunk el, hogy a (II) általános képletű triazolil-ketont — ahol X jelentése a megadott — már a megfelelő diasztereomer A-alak jelenlétében redukáljuk, és így a redukció sztereoszelektivitását eltoljuk a kívánt A-alak elérése felé. Ilyenkor 1 mól (II) általános képletű triazolil-ketonra 0,5 mól megfelelő diasztereomer A-alakot és 0,5 mól szekunder alkoholátot alkalmazunk.

A találmány szerinti hatóanyagoknak erős fungi-

toxikus hatásuk van. A gombák leküzdéséhez szükséges koncentrációban nem károsítják a kultúrnövényeket. Éppen ezért alkalmazhatjuk e hatóanyagokat növényvédő szerekként a gombák leküzdésére. A fungitoxikus készítményeket a növényvédelemben a Plasmodiomyces, Oomyces, Chytridiomyces, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomyces és Deuteromyces leküzdésére használjuk.

A találmány szerinti hatóanyagoknak széles a hatáskörük, ezért alkalmazhatók a parazita gombák ellen, amelyek a talaj feletti növényrészeket károsítják vagy a növényeket a talaj felől támadják meg, valamint a vetőmaggal átvihető kórokozók szemben. A találmány szerinti hatóanyagok különösen hatásosak a parazita gombák ellen, amelyek a talaj feletti növényrészeket károsítják.

A találmány szerinti hatóanyagokat jó eredménnyel használhatjuk növényvédő készítményekként az üszög-gombák, például a búzaköszög- és az árpaporüszög-kórokozók, valamint a lisztharmatgombák, például az árpalisztharmat-kórokozók és a Venturia-fajták, például az almafarozsda-kórokozók (*Fusicladium dendriticum*) ellen.

A találmány szerinti hatóanyagokat ismert módon alakítjuk át a szokásos készítményekké, például oldatokká, emulziókká, sprayekké, szuszpenziókká, porokká, porozószerékké, habokká, oldható porokká, granulátumokká, aeroszolokká, szuszpenziós-, ill. emulziós-koncentrátumokká, csávázóporokká, hatóanyaggal impregnált természetes- és szintetikus anyagokká, polimer anyagokkal készült finomkapszulákká és csávázó-masszákká, továbbá éghető anyagokat tartalmazó készítményekké, például füstölő patronokká, -dobozokká, -spirálokká és ULV (ultra-kis-térfogat)-hideg- és -melegkód készítményekké. Ezeket a készítményeket ismert módon állítjuk elő, például oly módon, hogy elkeverjük a hatóanyagokat töltőanyagokkal — például folyékony oldószerekkel, cseppfolyósított gázokkal és/vagy szilárd hordozóanyagokkal —, adott esetben felületaktív anyagok alkalmazása mellett — például emulgeálószerrel és/vagy diszpergálószerrel és/vagy habzást előidéző szerrel hozzáadásával. Ha töltőanyagként vizet használunk, úgy segéd-oldószereket is alkalmazhatunk — például szerves oldószereket. Folyékony oldószerekként a következőket használhatjuk: aromás szénhidrogéneket, például xilolt, toluolt, benzolt vagy alkil-naftalíneket; klórozott aromás vagy alifás szénhidrogéneket, például klór-benzolokat, klór-etiléneket vagy metilén-kloridot; alifás szénhidrogéneket, például ciklohexánt vagy paraffíneket, például kőolaj-frakciókat; alkoholokat, például butanolat vagy glikolt, valamint ezen alkoholok étereit vagy észtereit; ketonokat, például acetont, metil-etil-ketont, metil-izobutil-ketont vagy ciklohexanont; erősen poláros oldószereket, például dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot, valamint vizet; cseppfolyósított gázok alatt olyan folyadékokat értünk, amelyek közönséges hőmérsékleten gázhalmazállapotúak, például aeroszol-hajtógázok, így diklór-difluor-metán vagy triklór-fluor-metán; szilárd hordozóanyagok a természetes kőzetlisztek, például a kaolinok, agyagok, talkum, kvarc, attapulgit, montmorillonit vagy diatomá-föld és a szintetikus kőzetlisztek, például a nagy diszperzításfokú kovasavak, alumíniumoxid és a szilikátok; granulátumokhoz való szilárd hordozóanyagok; tört vagy frakcionált természetes kőzetek, például kalcit,

márvány, horzsakő, szepjolit, dolomit, valamint szintetikus granulátumok szerves közeflisztek-ből, és granulátumok szerves anyagokból, például fűrészpor, kókuszdióhéj, kukoricaszár és dohányaszár; emulgeáló és/vagy habzást előidéző szerekként megemlítjük a nemionos és anionos emulgeátorokat, például a poli(oxi-etilén)-zsírsav-észtereket, poli(oxi-etilén)-zsíralkohol-étereket, például az alkil-aril-poli(glikol-éter)eket, alkil-szulfonátokat, alkil-szulfátokat, aril-szulfonátokat, valamint a fehérje-hidrolizátumokat; diszpergálószerként megemlítjük például a lignint, szulfitszennylúgokat és a metil-cellulózt.

A találmány szerinti készítmények tartalmazhatnak még ragasztószereket, például karboxi-metil-cellulózt, természetes és szintetikus porszerű, darabos vagy latexszerű polimereket, gumiarábikumot, poli(vinil-alkohol)-t, poli(vinil-acetát)-ot.

Ezen kívül tartalmazhatnak még szerves pigmenteket, például vasoxidot, titánoxidot, ferrociankéket és szerves festékeket, például alizarin-, azo-fém-ftalocianin-festékeket és nyomtápelemeket, például vasat, mangánt, bórt, rezet, kobaltot, molibdént és cinket.

A találmány szerinti készítmények általában 0,1–60 súly%, előnyösen 0,5–50 súly% hatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerinti hatóanyagokat a készítményekben elkeverhetjük ismert egyéb hatóanyagokkal, például fungicidekkel, inszekticidekkel, akaricidekkel, nematocidekkel, herbicidekkel, védőanyagokkal a madarak csonttuberkulózisa ellen, növekedést befolyásoló anyagokkal, növény-tápanyagokkal és talajszerkezetet javító anyagokkal.

A találmány szerinti hatóanyagokat alkalmazhatjuk a készítményeik alakjában vagy további hígítással előállított alkalmazásra kész készítményekként, például alkalmazásra kész oldatokként, emulziókként, szuszpenziókként, porokként, pasztákként vagy granulátumokként. Az alkalmazás a szokásos módon történhet, például ráöntéssel, öntözéssel, permetezéssel, porozással, szórással, száraz csávázással, nedves csávázással, iszapcsávázással vagy inkuszválással.

Ha a készítményeket levélfungicidekként használjuk, úgy az alkalmazásra kész készítmények hatóanyag-koncentrációja széles határok között változtatható, így lehet 0,1–0,00001 súly%, előnyösen 0,05–0,0001 súly%.

A vetőmagkezelésnél általában 1 kg vetőmaghoz 0,001–50 g, előnyösen 0,01–10 g hatóanyag-mennyiségre van szükség.

A talajkezeléshez 1 m³ talajhoz 1–1000 g, előnyösen 10–200 g hatóanyag szükséges.

A találmány szerinti készítmények sokirányú alkalmazási lehetőségét a következő példák illusztrálják:

A) példa

Vetőmagcsávázókészítmény-próba (búzaköszög) szántóföldi kísérlet (vetőmag mikózis)

A kívánt hatóanyag-koncentrációjú száraz csávázó készítmény előállítása céljából elkeverjük a szükséges mennyiségű hatóanyagot 1 : 1 súlyarányú talkum-kova-

savgél-keverékkel és így finom porszerű keveréként kapjuk a kívánt hatóanyag-koncentrációjú készítményt.

A csávázást 4 100 g-os részletben végezzük, amelyeket 4, egyenként 5 m² területnyi parcellára vetünk ki. A II. táblázatban megadott fertőzöttségi %-okat úgy számítjuk ki, hogy megszámloljuk az egyes parcellákon az összes fertőzött kalászt, majd megbecsüljük az összes kalász számát úgy, hogy néhány, szemmel láthatólag hasonló sűrűségű parcellán megszámloljuk a kalászok számát.

A búzaköszöggel (kórokozó: *Tilletia caries*) szembeni hatás vizsgálatához téli búza vetőmagot alkalmazunk, amelyet előzőleg kg-onként 2 g Chlamydo-spórával fertőzünk.

Csávázás: október elején.

Vetés: október 10–20.

Kiértékelés: június végén—július elején.

A fertőzött kalászok %-át parcellánként mintegy 2000 kalászból, azaz kísérleti területenként mintegy 8000 kalászból számítottuk ki.

A hatóanyagokat, a csávázó készítmények hatóanyag-koncentrációit, az alkalmazási mennyiségüket és a fertőzött kalászok számát a II. táblázatban adjuk meg:

II. táblázat

Vetőmag-csávázó készítmény-próba (búzaköszög) szántóföldi kísérlet

Hatóanyag	Csávázó készítmény hatóanyag-koncentrációja, súly%	Csávázó készítmény mennyisége, g/vetőmag kg	Köszöggel fertőzött kalászok %a
Csávázatlan (kontroll)	—	—	90,93
1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ol [diasztereomer keverék] ismert	15	2	0,18
B-alak [(1) képletű vegyület] [enantiomer keverék]	15	2	1,89
A-alak [(1) képletű vegyület] [enantiomer keverék]	15	2	0,02

B) példa

Vetőmag-csávázó készítmény-próba (árpaporüszög) szántóföldi kísérlet (vetőmag mikózis)

A kívánt hatóanyag-koncentrációjú száraz csávázó készítmény előállítása céljából összekeverjük a szükséges mennyiségű hatóanyagot 1 : 1 súlyarányú kovasav-gélkeverékkel, és így finom porszerű keveréként kapjuk a kívánt hatóanyag-koncentrációjú készítményt.

A csávázást 4 100 g-os részletben végezzük, amelyeket 4, egyenként 5 m² területnyi parcellára vetünk ki. A III. táblázatban megadott fertőzöttségi %-okat úgy számítjuk ki, hogy megszámloljuk az egyes parcellákon

az összes fertőzött kalászt, majd megbecsüljük az összes kalász számát úgy, hogy néhány, szemmel láthatólag hasonló sűrűségű parcellán megszámloljuk a kalások számát.

Az árpaporüszöggel (kórokozó: *Ustilago nuda*) szembeni hatás vizsgálatához természetesen fertőzött nyári árpát alkalmazunk.

Csávázás és kivetés: április elején.

Kiértékelés: június végén—július elején.

A fertőzött kalások %-át parcellánként mintegy 2000 kalászból, azaz kísérleti területenként mintegy 8000 kalászból számítottuk ki.

A hatóanyagokat, a csávázó készítmények hatóanyag-koncentrációit, az alkalmazási mennyiségüket és a fertőzött kalások számát a III. táblázatban adjuk meg:

III. táblázat

Vetőmag-csávázó készítmény-próba (árpaporüszög) szántóföldi kísérlet

Hatóanyag	Csávázó készítmény hatóanyag-koncentrációja, súly%	Csávázó készítmény mennyisége, g/vetőmag kg	Por-üszöggel fertőzött kalások %-a
Csávázatlan (kontroll)	—	—	29,45
1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ol [diasztereomer keverék] ismert	10	2	0,01
B-alak [(1) képletű vegyületé] [enantiomer keverék]	10	2	14,43
A-alak [(1) képletű vegyületé] [enantiomer keverék]	10	2	0,00

C) példa

Árpalisztharmat-próba (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) szisztemikus (gabonahajtás gombás megbetegedése)

A hatóanyagot porszerű vetőmagkezelő készítményként alkalmazzuk. Célzerű hatóanyag-készítmény előállítás céljából elkeverjük a hatóanyagot annyi 1:1 súlyarányú talkum-kovasavgél-keverékkel, hogy kívánt hatóanyag-koncentrációjú finom porszerű készítményt kapjunk.

A vetőmagkezelés céljából lezárt üvegben összeállítjuk az árpavetőmagvakat a fenti hatóanyag-készítménnyel. 3×12 magot vetünk virágcserepekbe, 2 cm mélyen, 1:1 térfogatarányú humusszal és műtrágyával dúsított kerti föld és kvarchomok keverékébe. A csírázást és a kifejlődést célzerűen kedvező körülmények között melegházban folytatjuk le. A kivetés után 7 nappal, amikor az árpanövények első levelüket bontják ki, rászórunk friss *Erysiphe graminis* var. *hordei* spórákat és 21—22 °C hőmérsékleten, 80—90% relatív légnedvességnél, 16 órán át megvilágítva tovább tenyésztjük.

4

A kezelést követő 6 napon belül képződnek a leveleken a tipikus lisztharmat-pusztulák.

A fertőzöttségi fokot a kezeletlen kontrollnövények fertőzöttségi fokának %-ában fejezzük ki. 0% azt jelenti, hogy fertőzöttség nem áll fenn, 100% azt jelenti, hogy a fertőzöttség foka azonos a kezeletlen növényekével. A hatóanyag annál hatékonyabb, mennél kisebb a lisztharmat-fertőzöttség.

A hatóanyagokat, a vetőmagkezelő készítmények hatóanyag-koncentrációit, alkalmazási mennyiségüket és a fertőzöttség fokát a IV. táblázatban adjuk meg:

IV. táblázat

Árpalisztharmat-próba (*Erysiphe graminis* var. *hordei*)/szisztemikus

Hatóanyag	Csávázó készítmény hatóanyag-koncentrációja, súly%	Csávázó készítmény mennyisége, g/vetőmag kg	Fertőzöttség foka, a kezeletlen kontroll %-ban
Csávázatlan (kontroll)	—	—	10
1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ol [diasztereomer keverék] ismert	0,25	2	26,30
B-alak [(1) képletű vegyületé] [enantiomer keverék]	0,25	2	81,70
A-alak [(1) képletű vegyületé] [enantiomer keverék]	0,25	2	4,20

D) példa

Fusicladium-próba (alma)/protektív

Oldószer: 4,7 súlyrész acetone.

Emulgeátor: 0,3 súlyrész alkil-aril-poli(glikol-éter).

Víz: 95 súlyrész.

A kívánt hatóanyag-koncentrációjú permetezőfolyadék előállítása céljából összekeverjük a szükséges mennyiségű hatóanyagot a megadott mennyiségű oldószerrel és a kapott koncentrátumot a megadott adalékanyagokat tartalmazó, megadott mennyiségű vízzel hígítjuk.

A permetezőfolyadékkal csuromvizésre permetezünk 4—6 levelű almafacsírákat. A növényeket 24 órán keresztül 20 °C hőmérsékletű és 70% relatív légnedvességű melegházban tartjuk. Ezután megfertőzzük az almafarozsda kórokozójának (*Fusicladium dendriticum*) vizes konídium-szuszpenziójával és 18 óra hosszat nedves kamrában inkubáljuk, amelynek a hőmérséklete 18—20 °C és a relatív légnedvessége 100%.

A növényeket ezután 14 napon át melegházban helyezzük el.

A fertőzést követő 15 nap múlva meghatározzuk a csírázott növények fertőzöttségét. A kapott bonitálási értékeket átszámítjuk fertőzöttségi fokra, 0% azt jelen-

65

ti, hogy fertőzöttség nem áll fenn, 100% azt jelenti, hogy a növény teljesen fertőzött.

A hatóanyagokat, hatóanyag-koncentrációkat és a kapott eredményeket az V. táblázatban adjuk meg:

V. táblázat

Fusicladium-próba (alma)/protektív

Hatóanyag	Fertőzöttség %-a, 0,0005%-os hatóanyag-koncentrációnál
1-(4-bifenilil-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ol [diasztereomer keverék] ismert	32
B-alak [(2) képletű vegyület] [enantiomer keverék]	36
A-alak [(2) képletű vegyület] [enantiomer keverék]	5

Előállítási példák

1. példa

1-(4-Klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ol tiszta A-alakja (enantiomer keverék) [(1) képletű vegyület]

Keverővel, hőmérővel és 1 m hosszú Vigreux-kolonnával ellátott 10 l-es Flansch-lombikban 6,25 l izopropanol és 611 g (3 mól) alumínium-izopropilát elegyéhez 50 °C hőmérsékleten részletekben hozzáadunk 1,47 kg (5 mól) 1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ont (technikai, 92,8%-os). Az adagolás befejeztével a fürdő hőmérsékletét 98 °C hőmérsékletre hevítjük és 13 óra leforgása alatt ledesztillálunk 1000 ml oldószert és a keletkező acetont; a kolonna felső, kilépő nyílásánál (kolonnafejnél) a hőmérséklet ilyenkor 72–79 °C. Az oldószert ledesztillálás után vízszugárvizivattyú segítségével tovább folytatjuk a reakcióelegy fele térfogatáig. A reakcióelegyet ezután keverés közben hozzáadjuk 875 ml víz és 875 ml 10%-os kénsav-oldat elegyéhez, másfél órát keverünk, majd leszívjuk a képződött kristályokat, többször mossuk 300–300 ml vízzel és megszáritjuk. Így 1,125 kg (76%) 1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ol-t kapunk, op.: 128–130 °C, amely diasztereomer keverékben 85% az A-alak és 11,5% a B-alak. E keveréket egyszer átkristályosítjuk 2,5 l izopropanolból és így 600 g (a diasztereomer keverékre vonatkoztatva 63%) cím szerinti A-alakot kapunk. Op.: 139 °C.

NMR-spektrum (CD₃OD-ben): δ [ppm]: H_(a)=6,46 (J=2 Hz), H_(b)=3,61 (J=2 Hz), H_(c)=1,05, H_(d)=8,05, H_(e)=8,52.

Analóg módon jutunk azonos végtermékhez, ha 147,8 g (0,5 mól) 1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ont 0,5 l bután-2-ol-ban 49,2 g (0,2 mól) alumínium-szek-butilláttal reagáltatunk 10 órán keresztül a forrás hőmérsékletén. Kitermelés: 75,8%. Op.: 139 °C.

NMR-spektrumadatok megegyeznek a fent megadottakkal.

2. példa

1-(4-Bifenilil-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ol tiszta A-alakja (enantiomer keverék) [(2) képletű vegyület]

278 g (1,365 mól) alumínium-izopropilát 2,7 l izopropanol szuszpenzióját 1 órán keresztül keverjük 60 °C hőmérsékleten, majd részletekben hozzáadunk 760 g (2,27 mól) 1-(4-bifenilil-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ont. A reakcióelegyet 14 órán keresztül 80 °C hőmérsékletre hevítjük és közben 30 cm hosszú Vigreux-kolonnán keresztül ledesztillálunk 260 ml izopropanol-aceton-keveréket. Ezután tovább folytatjuk az oldószert ledesztillálását vízszugárvizivattyú segítségével. A kapott maradékot feloldjuk 1000 ml víz, 600 ml 20%-os kénsav-oldat és 3 l izopropanol elegyében, a kapott oldatot 1 órán keresztül keverjük 20 °C hőmérsékleten, majd nátrium-hidrogén-karbonát-oldat segítségével beállítjuk a pH-t 3-ra és az oldatot 3 l metilén-kloriddal extraháljuk. A metilén-kloridos extraktumot kétszer mossuk 100–100 ml 4%-os nátrium-hidroxid-oldattal és 1,2–1,2 l vízzel, nátrium-szulfát fölött szárítjuk és vízszugárvizivattyú segítségével ledesztilláljuk az oldószert. Így kapunk 673 g (88,3%) 1-(4-bifenilil-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-olt, amely diasztereomer keverékben 73,2% az A-alak és 19,1% a B-alak. E keveréket egyszer átkristályosítjuk 3 l izopropanolból és így 349,2 g (a diasztereomer keverékre vonatkoztatva 51,9%) cím szerinti A-alakot kapunk. Op.: 136–137 °C.

NMR-spektrum (CD₃OD): δ [ppm]: H_(a)=6,6 (J=2 Hz), H_(b)=3,7 (J=2 Hz), H_(c)=1,16, H_(d)=8,17, H_(e)=8,6.

Az 1. és 2. példakkal analóg módon állíthatjuk elő az I. táblázatban összefoglalt (II) általános képletű keton-származékoknak megfelelő redukált ol-származékok A-alakjait.

Készítmény-előállítási példák

I. példa

Porozószer

Alkalmos hatóanyag-készítmény előállítása céljából 0,5 súlyrész (1) képletű hatóanyagot elkeverünk 99,5 súlyrész természetes kőliszttel és a keveréket porfinomságúra őröljük. Az így kapott készítményt a szükséges mennyiségben porozással hordjuk ki a növényekre vagy környezetükbe.

II. példa

Diszpergálható por

Alkalmos hatóanyag-készítmény előállítása céljából 50 súlyrész (1) képletű hatóanyagot elkeverünk 1 súlyrész dibutil-naftalin-szulfonáttal, 4 súlyrész lignin-szulfonáttal, 8 súlyrész nagydiszperzitású kovasavval és 37 súlyrész természetes kőliszttel és a keveréket porrá

őröljük. Alkalmazás előtt a port annyi vízzel keverjük el, hogy a kapott keverék a kívánt koncentrációban tartalmazza.

III. példa

Emulgeálható koncentrátum

Alkalmas hatóanyag-készítmény előállítása céljából 25 súlyrész (2) képletű hatóanyagot feloldunk 55 súlyrész xilol és 10 súlyrész ciklohexán elegyében. Az oldathoz emulgeátorként hozzáadjuk dodecil-benzol-szulfonsavas-Ca és nonil-fenil-poli(glikol-éter) 1:1 térfogatarányú elegyének 10 súlyrésznyi mennyiségét. Alkalmazás előtt a koncentrátumot annyi vízzel hígítjuk, hogy a kapott keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

IV. példa

Granulátum

Alkalmas hatóanyag-készítmény előállítása céljából 91 súlyrész 0,5—1,0 mm szemcseméretű homokhoz 2 súlyrész orsóolajat majd 7 súlyrész finomra őrölt hatóanyag előkeveréket adunk, amely 75 súlyrész hatóanyagból és 25 súlyrész természetes kőlisztből áll. A keveréket mindaddig keverjük, míg egyenletes, szabadon folyó,

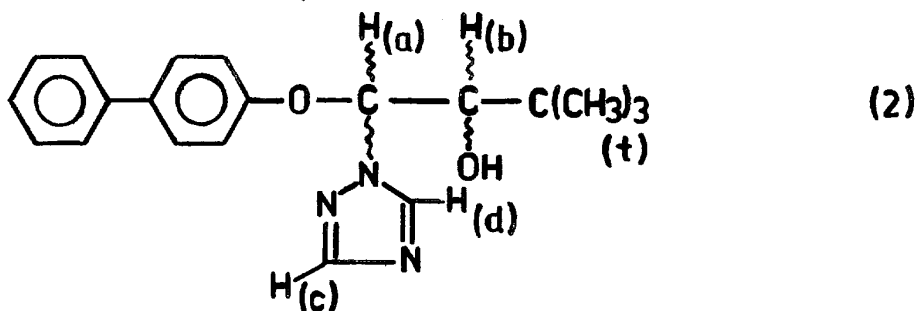
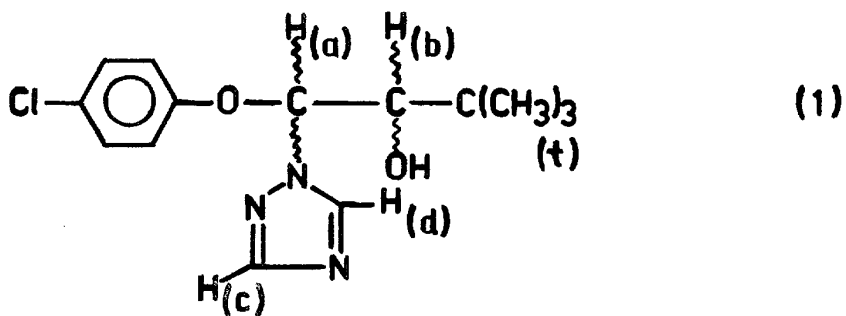
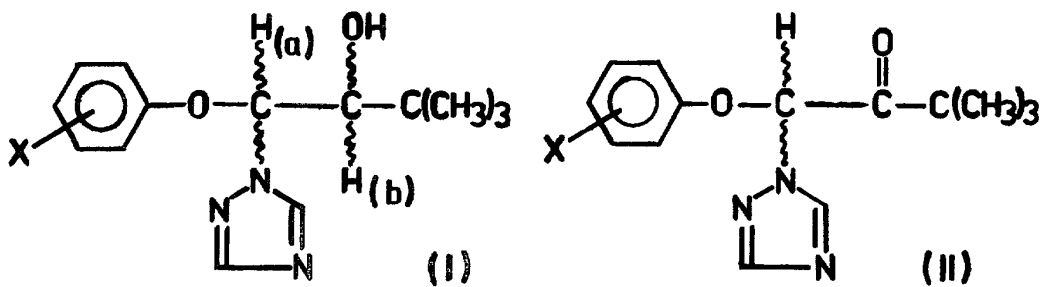
nem porló granulátumot nem kapunk. A granulátumot a kívánt mennyiségben hordjuk ki a növényekre, illetve környezetükbe.

5

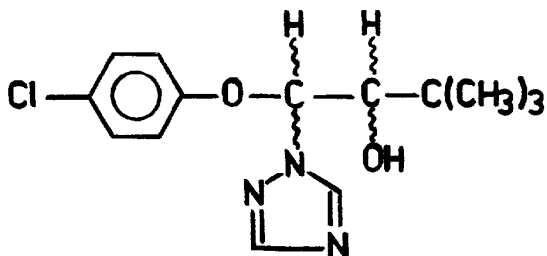
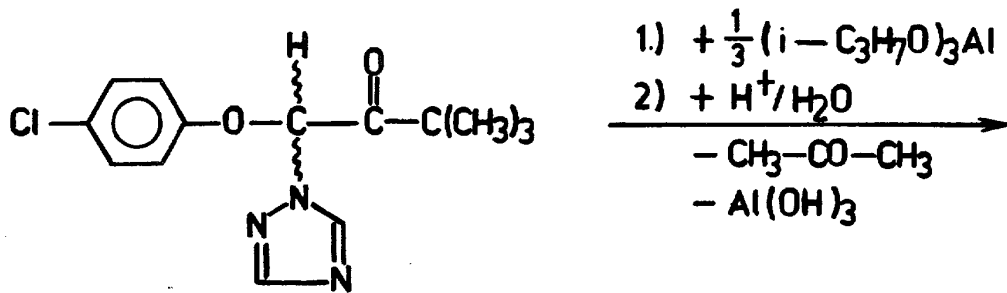
Szabadalmi igénypontok

1. Fungicid készítmények, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként valamely (I) általános képletű triazolil-(helyettesített fenoxi)-dimetil-butanolok diasztereomer A-alakjai enantiomer párjait — mely képletben X jelentése halogénatom vagy fenilcsoport, $H_{(a)}$ és $H_{(b)}$ protonok az NMR-spektrumban a kisebb kapcsolási konstansúak —
- 15 tartalmaznak 0,1—60 súly% koncentrációban, szilárd és/vagy cseppfolyós hordozóanyagokkal — előnyösen természetes kőliszttel és adott esetben felületaktív anyagokkal — előnyösen dodecil-benzol-szulfonsavas-Ca és nonil-fenil-poli(glikol-éter) elegyével összekeverve.
- 20 2. Eljárás az 1. igénypont szerinti fungicid készítmények hatóanyagaként alkalmazható valamely (I) általános képletű triazolil-(helyettesített fenoxi)-dimetil-butanol diasztereomer A-alakjai előállítására, mely képletben
- 25 X jelentése halogénatom vagy fenilcsoport, $H_{(a)}$ és $H_{(b)}$ protonok az NMR-spektrumban a kisebb kapcsolási konstansúak, azzal jellemezve, hogy valamely (II) általános képletű triazolil-ke-ton-származékot — ahol X jelentése a megadott — szekunder alkoholátok segítségével, valamely hígítószer jelenlétében sztereoselektív redukciónak vetünk alá.
- 30

1 db rajz



a) reakcióvázlat



180669
 Nemzetközi osztályozás:
 A 01 N 43/64
 C 07 D 249/08