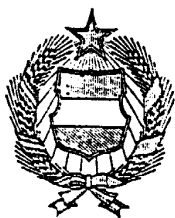


MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

# 179924

Bejelentés napja: 1978. V. 10.

(BA—3651)

Elsőbbsége: 1977. V. 10. (P 27 20 949.0)  
Német Szövetségi Köztársaság

Közzététel napja: 1982. V. 28.

Megjelent: 1984. III. 31.

Nemzetközi osztályozás:

NSZO<sub>2</sub>  
A 01 N 9/22  
C 07 D 233/14  
C 07 D 249/08  
NSZO<sub>3</sub>  
A 01 N 43/50  
A 01 N 43/64  
C 07 D 233/14  
C 07 D 249/08

Feltalálók:

Krämer Wolfgang vegyész, Wuppertal,  
Büchel Karl Heinz vegyész, Wuppertal,  
Brandes Wilhelm okl. mezőgazdász, Leichlingen,  
Frohberger Paul-Ernst biológus, Leverkusen,  
Paul Volker mezőgazdasági mérnök, Solingen,  
Német Szövetségi Köztársaság

Szabadalmas:

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkus-  
sen, Német Szövetségi Köztársaság

## Azolid-éter-származékokat tartalmazó fungicid készítmények és eljárás a hatóanyag előállítására

1

2

A találmány tárgya új azolid-éter-származékokat tartalmazó fungicid szerek és eljárás a szerek hatóanyagaként is alkalmazható azolid-éter-származékok előállítására.

Ismeretes, hogy bizonyos azolid-származékok, különösen a fenilrészben szubsztituált 3,3-dimetil-1-fenoxi-1-(1,2,4-triazol-1-il)- illetve imidazol-1-il-bután-2-olok és a 3,3-dimetil-1-(imidazol-1-il)-1-fenoxi-bután-2-onok, valamint a fenoxirészben szubsztituált  $\omega$ -(imidazol-1-il)- $\omega$ -fenoxi-acetofenonok jó fungicid tulajdonságokkal rendelkeznek (2 324 010 számú német szövetségi köztársasági közrebocsátási irat, valamint a 2 333 354 számú és a 2 325 156 számú német szövetségi köztársasági közrebocsátási iratok). Ezeknek a vegyületeknek a hatása különösen alacsony felhasználási mennyiségek-nél és koncentrációknál nem kielégítő.

Azt találtuk, hogy az új (I) általános képletű azolid-éter-származékok — ahol a képletben

A jelentése CH-csoport vagy nitrogénatom,

R jelentése 1—5 szénatomos alkil-, 2—6 szénatomos alkenil-, vagy a fenilgyűrűn egyszerűen vagy kétszeresen halogénatommal szubsztituált benzilcsoport,

X jelentése halogénatom, vagy halogénatommal egyszerűen szubsztituált fenilcsoport,

Y jelentése terc-butil- vagy dihalogén-fenil-csoport és n jelentése 1 vagy 2 —

valamint a vegyületek sósav és naftalin-1,5-diszulfonsav sói igen hatásos fungicid tulajdonságokkal rendelkeznek.

Az (I) általános képletű vegyületeknek két aszimmet-

rikus szénatomja van, ezért két geometriai izomer (eritro- és treo)-formában fordulhatnak elő, amelyek különböző mennyiségi arányban keletkezhetnek. Mindkét esetben optikai izomerek formájában fordulnak elő.

5 A találmány körébe tartoznak a különböző izomerek is. Azt találtuk továbbá, hogy az (I) általános képletű azolid-éter-származékokat kapjuk, ha valamely (II) általános képletű 1-azolid-2-hidroxi-1-fenoxi-alkán-származék alkoholát — ahol A, X, Y és n jelentése a fenti és M jelentése alkálifématom, kvaterner ammónium-csoport — valamely (III) általános képletű halogéniddel — ahol R jelentése a fenti és Hal jelentése klór- vagy brómatom — hígítószer jelenlétében reagáltatunk.

15 A kapott (I) általános képletű azolid-éter-származékokat a fenti savakkal sóvá alakíthatjuk.

Meglepő módon a találmány szerint előállított azolid-éter-származékok jelentősen jobb fungicid hatást mutatnak különösen igazi lisztharmit fajtákkal szemben, mint a technika állásából ismert 1-azolid-3,3-dimetil-1-fenoxi-bután-2-onok és -olok, valamint  $\omega$ -(imidazol-1-il)- $\omega$ -fenoxi-acetofenonok, amelyek kémiai és hatásmechanikailag a legközelebb álló vegyületek. A találmány szerint előállított hatóanyagok tehát a technika gazdagítását jelenik.

25 Ha a kiindulási anyagként az 1-(4-klór-fenoxi)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ol nátrium-alkanolátját és allil-kloridot alkalmazunk, akkor a reakciót az 1. reakcióvázlattal szemléltethetjük. A kiindulási anyagként alkalmazandó 1-azolid-2-hidroxi-1-fenoxi-alkán-származékok alkoholátjait (II) képlettel jellemezhetjük. Ebben

179924

a képletben M előnyösen alkálifémeket, például lítiumot, nátriumot és káliumot jelent. M jelentése ezen kívül előnyösen a következő kvaterner ammóniumcsoportok egyike: tetrabutil-ammónium, N-benzil-N,N,N-trimetil-ammónium, hexadecil-trimetil-ammónium, 2-(hidroxi-etil)-trimetil-ammónium, tetra-etil-ammónium, tetrametil-ammónium, tetra-n-propil-ammónium, (ciklopropil-metil)-trimetil-ammónium, metil-trioktil-ammónium, N-fenil-N,N,N-trimetil-ammónium, N-(4-metil-benzil)-N,N,N-trimetil-ammónium, N-benzil-N,N-dimetil-N-dodecil-ammónium, N,N-dibenzil-N,N-dimetil-ammónium, benzil-dimetil-n-hexadecil-ammónium, benzil-dimetil-tetradecil-ammónium, benzil-tributil-ammónium, benzil-trietil-ammónium, butil-tripropil-ammónium, oktadecil-trimetil-ammónium, tetrahexil-ammónium, tetraoktil-ammónium, tetrapentil-ammónium, trikapolil-metil-ammónium és hexadecil-piridinium csoport.

X jelentése előnyösen halogénatom, különösen fluor-, klór-, vagy brómatom, X jelentése azonkívül előnyösen szubsztituált fenil-csoport, amely előnyösen a következő szubsztituenseket hordozhatja: halogénatom, különösen fluor-, klór- vagy brómatom.

A (II) általános képletű alkoholátok még nem ismertek. Oly módon állíthatók elő, ha a megfelelő 1-azolil-2-hidroxi-1-fenoxi-alkán-származékokat megfelelően erős bázisokkal, például alkálifém-amiddel vagy -hidriddel, kvaterner ammónium-hidroxiddal reagáltatjuk közömbös oldószerben. A megnevezett 1-azolil-2-hidroxi-1-fenoxi-alkán-származékok részben ismertek (lásd: 2 324 010 és 2 333 354 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratok), részben saját régebbi bejelentéseink tárgyát képezik, amelyek még nem tartoznak a technika állásához (P 2 632 603 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi bejelentés (bejelentés napja: 1976. VII. 20.), P 2 632 602 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi bejelentés (1976. VII. 20.), P 2 635 663 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi bejelentés (1976. VIII. 7.), P 2 635 666 számú szabadalmi bejelentés (1976. VIII. 7.), P 2 705 677 számú szabadalmi bejelentés (1977. II. 11.) és P 2 705 678 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi bejelentés (bejelentés napja: 1977. II. 11.)). A fenti vegyületeket a megfelelő (IV) általános képletű azolil-alkán-származékok — ahol A, X, Y és n jelentése a fenti — redukciójával komplex hidridek, például nátrium-bór-hidrid, alumínium-izopropilát vagy formamidin-szulfinsav és alkáli-hidroxid útján ismert módon állítjuk elő (lásd: az előállítási példákat).

A (IV) általános képletű vegyületek is részben ismertek (2 201 063 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat és a 2 325 156 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat), valamint részben saját régebbi szabadalmi bejelentéseink tárgyát képezik, amelyek még nem tartoznak a technika állásához. Előállításuk az (V) általános képletű vegyületek — ahol X, Y és n jelentése a fenti és Hal jelentése klór- vagy brómatom — ismert (VI) általános képletű azolokkal — ahol A jelentése a fenti — hígítószert és savmegkötőszert jelenlétében történő reakciójából kapjuk (lásd: az előállítási példákat).

Az (V) általános képletű halogén-ketonok ismert vegyületek (lásd: a fent megnevezett német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratokat), illetve a fent megjelölt német szabadalmi bejelentések tárgyát képe-

zik. Előállíthatók például oly módon, hogy ismert (VII) általános képletű fenolokat — ahol X és n jelentése a fenti — (VIII) általános képletű ismert halogén-ketonokkal reagáltatunk — ahol Y jelentése a fenti és Hal jelentése klór- vagy brómatom. A még megmaradt aktív hidrogént ezt követően a szokásos módon halogénre lecseréljük (lásd: az előállítási példák).

A kiindulási anyagként alkalmazandó (II) általános képletű alkoholátok alapját képező 1-azolil-2-hidroxi-1-fenoxi-alkán-származékok példákaképpen a következőket nevezzük meg (azolil az 1,2,4-triazol-1-il- valamint az imidazol-1-il-csoportot is jelenti):

- 1-azolil-1-fenoxi-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-klór-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(2,4-diklór-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-bróm-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4'-klór-4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-fenoxi-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-fenil-tio-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4'-klór-4-fenoxi-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4'-klór-4-fenil-tio-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-nitro-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-metoxi-karbonil-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-fluor-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-klór-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-4-klór-bután,
- 1-azolil-1-(2,4-diklór-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-4-klór-bután,
- 1-azolil-1-(4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-4-klór-bután,
- 1-azolil-1-(4'-klór-4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-4-klór-bután,
- 1-azolil-1-(4-klór-4-fenoxi-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-4-klór-bután,
- 1-azolil-1-(4-nitro-fenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-4-klór-bután,
- 1-azolil-1-(4-klór-fenoxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-bután,
- 1-azolil-1-(2,4-diklór-fenoxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-bután,
- 1-azolil-1-(4'-klór-4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-bután,
- 1-azolil-1-(4'-klór-4-fenoxi-fenoxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-nitro-fenoxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-bután,
- 1-azolil-1-(4-klór-fenoxi)-2-hidroxi-3-metil-3-(etoxi-karbonil)-bután,
- 1-azolil-1-(2,4-diklór-fenoxi)-2-hidroxi-3-metil-3-(etoxi-karbonil)-bután,
- 1-azolil-1-(4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3-metil-3-(etoxi-karbonil)-bután,
- 1-azolil-1-(4'-klór-4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3-metil-3-(etoxi-karbonil)-bután,
- 1-azolil-1-(4'-klór-4-fenoxi-fenoxi)-2-hidroxi-3-metil-3-(etoxi-karbonil)-bután,

- 1-azolil-1-(4-nitro-fenoxi)-2-hidroxi-3-metil-3-(etoxi-karbonil)-bután,  
 1-azolil-1-(4-klór-fenoxi)-2-hidroxi-3-(etoxi-karbonil)-3-metil-pentán,  
 1-azolil-1-(2,4-diklór-fenoxi)-2-hidroxi-3-(etoxi-karbonil)-3-metil-pentán,  
 1-azolil-1-(4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3-(etoxi-karbonil)-3-metil-pentán,  
 1-azolil-1-(4'-klór-4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3-(etoxi-karbonil)-3-metil-pentán,  
 1-azolil-1-(4'-klór-4-fenoxi-fenoxi)-2-hidroxi-3-(etoxi-karbonil)-3-metil-pentán,  
 1-azolil-1-(4-nitro-fenoxi)-2-hidroxi-3-(etoxi-karbonil)-3-metil-pentán,  
 1-azolil-1-(4-klór-fenoxi)-2-hidroxi-3-butyl-3-(metoxi-karbonil)-heptán,  
 1-azolil-1-(2,4-diklór-fenoxi)-2-hidroxi-3-butyl-3-(metoxi-karbonil)-heptán,  
 1-azolil-1-(4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3-butyl-3-(metoxi-karbonil)-heptán,  
 1-azolil-1-(4'-klór-4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-3-butyl-3-(metoxi-karbonil)-heptán,  
 1-azolil-1-(4'-klór-4-fenoxi-fenoxi)-2-hidroxi-3-butyl-3-(metoxi-karbonil)-heptán,  
 1-azolil-1-(4-nitro-fenoxi)-2-hidroxi-3-butyl-3-(metoxi-karbonil)-heptán,  
 1-azolil-1-(4-klór-fenoxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diklór-fenil)-etán,  
 1-azolil-1-(2,4-diklór-fenoxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diklór-fenil)-etán,  
 1-azolil-1-(4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diklór-fenil)-etán,  
 1-azolil-1-(4'-klór-4-bifenilil-oxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diklór-fenil)-etán,  
 1-azolil-1-(4'-klór-4-fenoxi-fenoxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diklór-fenil)-etán,  
 1-azolil-1-(4-nitro-fenoxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diklór-fenil)-etán.

A szintén kiindulási anyagként alkalmazott halogénideket a (III) általános képlettel jellemezzük. Ebben a képletben R jelentése előnyösen legfeljebb 4 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport, valamint egyszerűen vagy többszörösen halogénatommal szubsztituált benzilcsoport, mely utóbbi halogénatommal, különösen fluor-, klór- vagy brómatommal lehet helyettesítve.

A (II) általános képletű kiindulási anyagok általánosan ismert vegyületei a szerves kémiának. Példaképpen megemlítjük a következő vegyületeket: metilén-klorid, etilén-klorid, n-propil-bromid, n-butyl-bromid, t-butyl-bromid, allil-bromid, allil-klorid, vinil-bromid, butén-2-il-klorid, p-ciano-o-nitro-klór-benzol, benzil-klorid, p-klór-benzil-klorid, 2,4-diklór-benzil-bromid.

Az (I) általános képletű vegyületek sóiként fiziológiailag elfogadható savakkal képezett sók jöhetnek szóba. Ide tartoznak előnyösen: a sósav és az 1,5-naftalin-diszulfonsav.

Az (I) általános képletű vegyületek sóit egyszerűen a szokásos sóképzési módszerekkel, például a bázis éterben, például dietil-éterben történő oldásával és a sav hozzáadásával, például salétromsav hozzáadásával állítják elő és ismert módon, például szűrővel izolálhatók és adott esetben tisztíthatók.

A találmány szerinti eljárásban hígítószerként szerves oldószereket használhatunk, ilyenek például előnyösen az éter, mint például a dietil-éter és a dioxán, a benzol,

egyek esetekben pedig klórozott szénhidrogének, például klóroform, metilén-klorid vagy széntetraklorid is szóba jöhetnek, valamint hexametil-foszfor-sav-triamid.

A reakció hőmérsékletét széles határokon belül változtathatjuk. Általában 20 és 150 °C között, előnyösen az oldószer forráspontja, például 60 és 100 °C között dolgozunk.

A találmány szerinti eljárásban a (II) általános képletű alkoholát 1 mólját előnyösen 1–2 mól (III) általános képletű halogénnel reagáltatjuk. A végtermékek izolálásához a reakcióterméket megszábadítjuk az oldószerrel, a maradékot vízzel és szerves oldószerekkel elegyítjük. A szerves fázist elválasztjuk, a szokásos módon fel dolgozzuk és tisztítjuk, adott esetben sót képzünk.

A találmány szerinti eljárás egyik előnyös kivitelezési formája szerint úgy járunk el, hogy egy 1-azolil-2-hidroxi-1-fenoxi-alkán-származékból indulunk ki, melyet alkalmas közömbös, szerves oldószerben alkálifém-hidriddel vagy alkálifém-amiddal a (II) általános képletű alkálifém-alkoholátá alakítjuk, majd utóbbi izolálás nélkül azonnal egy (III) általános képletű halogénnel reagáltatjuk, mimellett a találmány szerinti (I) általános képletű vegyületeket egy lépésben kapjuk az alkáli-halogenid kilépése közben.

Egy további előnyös kivitelezési mód szerint (II) általános képletű alkoholát előállítását, valamint a találmány szerinti reakciót kétfázisú rendszerben, például vízes nátron- vagy káliumgőzben és toluol vagy metilén-klorid jelenlétében 0,01–1 mól fázisátvivő-katalizátor hozzáadása közben, mint például ammónium vagy foszfónium vegyületek hozzáadásával végezzük, mimellett a szerves fázisban vagy a határfelületen alkoholátok keletkeznek és a szerves fázisban található halogénidekkel reagálnak.

A találmány szerint előállított hatóanyagok leghatásosabb képviselőire a következő példákat hozzuk fel az előállítási példákban és az I. táblázatban szereplő példákon kívül:

- 40 1-(4-klór-fenoxi)-2-(2,4-dinitro-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután,  
 2-(propargil-oxi)-1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-il-il)-bután,  
 2-(propargil-oxi)-1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-  
 45 -imidazol-1-il-bután,  
 2-metoxi-1-(4-ciano-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután,  
 2-metoxi-1-(4-metoxi-karbonil-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután,  
 50 2-metoxi-1-(3-trifluorometil-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután,  
 2-etoxi-1-(4-nitro-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-pentán,  
 2-metoxi-1-(2,4-diklór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-imidazol-1-il-bután,  
 55 2-etoxi-1-(4-klór-2-metil-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután,  
 2-etoxi-1-(4-klór-fenoxi)-3-metil-3-(etoxi-karbonil)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-pentán,  
 60 2-(allil-oxi)-1-(4-klór-fenoxi)-3-metil-3-(etoxi-karbonil)-1-imidazol-1-il-pentán,  
 2-metoxi-1-(4-klór-fenoxi)-3-butyl-3-(metoxi-karbonil)-1-imidazol-1-il-heptán,  
 2-(2,4-diklór-benzil-oxi)-1-(4-klór-fenoxi)-3-metil-3-(metoxi-karbonil)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-hexán,  
 65

- 2-(4-klór-benzil-oxi)-1-(4-klór-fenoxi)-3-benzil-3-(metoxi-karbonil)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-heptán,  
 2-metoxi-1-(4-klór-fenoxi)-3-metil-3-(klór-metilén)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután,  
 2-etoxi-1-(4-klór-fenoxi)-3-metil-3-(klór-metilén)-1-imidazol-1-il-bután,  
 2-etoxi-1-(4-klór-fenoxi)-3-metil-3-(bróm-metilén)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután,  
 2-alkoxi-1-(4-klór-fenoxi)-3,3-di-(klór-metilén)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután,  
 2-etoxi-1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-4-acetoxi-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután,  
 2-(allil-oxi)-1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-4-hidroxi-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután.

A találmány szerint előállított vegyületeket tartalmazó készítmények erős fungitoxikus és bakteritoxikus hatást mutatnak. A gombák és baktériumok ellen hatásos koncentrációban nem kártékonyak a kultúrnövényekre. Ezért tehát gombák és baktériumok ellen növényvédőszerként használhatók. A növényvédelemben a fungitoxikus szereket a Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Basidiomycetes, Ascomycetes, Deuteromycetes ellen használják.

A találmány szerint előállított vegyületeket tartalmazó készítmények hatásspektruma igen széles és olyan parazita gombák ellen használhatók, melyek a növény föld fölötti részeit támadják meg vagy a talajból támadják meg a növényt, valamint használhatók maggal átvihető kórokozók ellen is.

Különösen jó hatást fejtenek ki olyan élősködő gombák ellen, amelyek a növény föld feletti részeit támadják meg, például Erysiphe-fajták, Podosphaera fajták és Venturia, valamint a Pyricularia és Pellicularia fajták ellen. Jó eredményeket érhetünk el az alma levélfoltosság (Fusicladium dendriticum), almafalisztharmat (Podosphaera leucotricha) és az uborkalisztharmat (Erysiphe cichoracearum), valamint Pyricularia oryzae u. Pellicularia sasakii ellen. Minden más gabonabetegség ellen is hatásosak a vegyületek, mint például gabonalisztharmat, gabonarozsda és árpalisztharmat ellen is. Ki kell emelni, hogy a találmány szerint előállított hatóanyagokat tartalmazó készítmények nemcsak védő hatást fejtenek ki, hanem szisztémásan is hatnak. Így a növényeket sikeresen megvédelhetjük a gombafertőzés ellen is, ha a hatóanyagot tartalmazó szer a talaj fölé és a növény gyökere fölé és a vetőmagok és a növény föld feletti részeire visszük fel.

Növényvédőszerként a találmány szerint előállított készítményeket talajkezelésre, magkezelésre és a növények föld feletti részeinek kezelésére alkalmazhatjuk.

A találmány szerinti eljárással előállítható hatóanyagokat a szokásos készítményekké alakíthatjuk, így oldatokká, emulziókká, szuszpenziókká, porokká, pasztákká és szemcsékké. A készítményeket önmagában ismert módon állíthatjuk elő, mégpedig oly módon, hogy a hatóanyagokat vívőanyagokkal, tehát folyékony oldószerekkel, nyomás alatt cseppfolyósított gázokkal és/vagy szilárd hordozóanyagokkal összekeverjük, amikor is felületaktív anyagokat, tehát emulgeálószerkeket és/vagy diszpergálószerkeket és/vagy habképző anyagokat is adhatunk az elegyhez. Amennyiben hordozóanyagként vizet alkalmazunk, szerves segédoldószert is adhatunk a készítményhez. Folyékony oldószereként lényegében az alábbiak jönnek szóba: aromás vegyületek, így benzol, toluol, xilol, vagy alkil-naftalinok, klórozott

aromás vagy klórozott alifás szénhidrogének, például klór-benzol, klór-etilén vagy metilén-klorid, alifás szénhidrogének, így ciklohexán vagy paraffinok, például ásványolaj-frakciók, alkoholok, így butanol vagy glikol, valamint azok észterei és éterei, ketonok, például aceton, metil-etil-keton, metil-izobutil-keton vagy ciklohexanon, erősen poláros oldószerek, így dimetil-formamid, dimetil-sulfoxid és víz. Cseppfolyósított gáz hordozóanyagokon olyan anyagok értendők, amelyek szoba-hőmérsékleten és légköri nyomáson gázhalmazállapotúak, például aerosol-hajtógázok, így diklór-difluor-metán és triklór-fluor-metán. Szilárd hordozóanyagként természetes kölisztek, így kaolint, krétát, agyagföldet, talkumot, kvarcot, attapulgitot, montmorillonitot és diatomaföldet vagy szintetikus kölisztek, így nagydiszperzitású kovasavat, alumíniumoxidot és szilikátokat alkalmazhatunk. Emulgeálószerként nemionos és anionos emulgeátorok, így poli(oxi-etilén)-zrsav-észterek, poli(oxi-etilén)-zsralkohol-éterek, például alkil-aril-poli(glikol-éter), alkil-szulfonátok, alkil-szulfátok, aril-szulfonátok és fehérje-hidrolizátumok, diszpergálószerként például lignin, szulfitszennylúgok és metil-cellulóz kerül felhasználásra.

A találmány szerint előállított hatóanyagokat más ismert hatóanyagokkal kombinálva is formálhatjuk, például fungiciddel, inszekticiddel, akariciddel, nematociddel, szelektív herbiciddel, madáreledelt védő anyaggal, növekedést serkentő anyaggal, növényi tápanyaggal és a talaj szerkezetét javító szerrel keverhetjük össze.

A formált készítmények általában 0,1—95 súlyszázalék, előnyösen 0,5—90% hatóanyagot tartalmaznak.

A hatóanyagokat vagy a formált alakjukban vagy a még tovább hígított felhasználási formájukban mint felhasználásra kész oldatokban, emulziókban, szuszpenziókban, porokban, pasztákban vagy granulátumokban alkalmazzuk. Az alkalmazás a szokásos formában történik: locsolás, fecskendezés, permetezés, szórás, száraz csávázás, nedves csávázás, iszapos csávázás vagy inkruzstálás.

Nagyobb tartományban változtathatjuk a hatóanyag-koncentrációt a felhasználási formánál, ha levélfungicidként történő felhasználásról van szó: 0,1—0,000 01 súlyszázalék, előnyösen 0,05—0,0001% közötti értékek.

Vetőmagkezelésnél általában 0,001—50 g/vetőmag kg-ja, előnyösen 0,01—10 g a szükséges hatóanyag-mennyiség.

A talajkezeléshez 1—1000 g, előnyösen 10—200 g hatóanyagra van szükség 1 m<sup>2</sup> talajra.

A sokféle felhasználási lehetőség a következő példák-ból tűnik ki.

#### A) példa

55 Podosphaera-teszt (almalisztharmat)/védőhatás.

Oldószer: 4,7 súlyrész aceton.

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

Víz: 95,0 súlyrész.

A permetlé megfelelő hatóanyag-koncentrációjához 60 szükséges hatóanyag-mennyiséget adott mennyiségű oldószerezrel elegyítjük és a koncentrátumot megadott mennyiségű vízzel hígítjuk, a koncentrátum tartalmazza a fent megnevezett adalékokat is.

A permetfolyadékkal csuromvizre fecskendezzük a 65 4—6 leveles stádiumban levő magról nevelt almacseme-

ket. A növényeket 24 óráig 20 °C-on 70%-os relatív nedvességtartalom mellett üvegházban tartjuk. Ezt követően a növényeket az almalisztharmat kórokozó konidiumaival (*Podosphaera leucotricha*) való beszórással fertőztetjük és 21—23 °C-os és 70%-os relatív nedvességtartalmú üvegházba visszük át.

A beoltás után 10 nappal meghatározzuk a magoncok fertőzöttségét és a kezeletlen, de ugyanakkor szintén beoltott növények százalékában fejezzük ki. 0% azt jelenti, hogy nincs fertőzöttség és 100% azt jelenti, hogy a növények teljesen fertőzöttek.

A következő táblázatból leolvashatók a hatóanyagok, hatóanyag-koncentrációk és az eredmények:

A) táblázat  
Podosphaera-teszt/védőhatás

Hatóanyag (képletszám)	Fertőzöttség, a kezeletlen kontroll fertőzöttségének százalékában, a következő hatóanyag-koncentráció mellett		
	0,00125%	0,001%	0,00062%
5 (ismert)	100		
6 (ismert)	100		
7 (ismert)		100	
8 (ismert)		100	
9			29
10			0
11			0
12			0
13			7
14			4
15			1
16			2
17			2
18			4
19			55
20			7
21			0
22		50	
23		30	
24		57	
25		57	

B) példa

Fusicladium-teszt (alma)/védőhatás.

Oldószer: 4,7 súlyrész aceton.

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

Víz: 95 súlyrész.

A permetlé megfelelő koncentrációjához szükséges hatóanyag-mennyiséget adott mennyiségű oldószerrel elegyítjük és a koncentrátumot adott mennyiségű vízzel hígítjuk, a koncentrátum tartalmazza a fent megadott adalékokat is.

A permetfolyadékkal csuromvizesre fecskendezzük a 4—6 leveles stádiumban levő magról nevelt almacsemétet. A növényeket 24 óráig 20 °C-on 70%-os relatív levegő nedvességtartalom mellett üvegházban tartjuk. Ezt követően a növényeket az alma levélfoltosság (*Fusicladium dentriticum*) konidiumaival beoltjuk és

18—20 °C-on 100%-os relatív levegő nedvességtartalom mellett inkubáljuk.

Ezután 14 napra ismét melegházba helyezzük a növényeket.

A beoltás után 15 nappal meghatározzuk a magoncok fertőzöttségi fokát és százalékosan fejezzük ki. 0% azt jelenti, hogy egyáltalán nincs fertőzöttség és 100% azt jelenti, hogy a növények teljesen fertőzöttek.

A következő táblázatból leolvashatók a hatóanyagok, a hatóanyag-koncentrációk és az eredmények.

B) táblázat  
Fusicladium-teszt (alma)/védőhatás

Hatóanyag (képletszám)	Fertőzöttségi fok, a következő hatóanyag-koncentráció esetén, %
15	
20	0,0025%
25	83
26	54
27	40
28	51
29	40
30	67
31	65

C) példa

Hajtáskezelési-teszt (gabonalisztharmat)/védőhatás  
(levélroncsoló gombás megbetegedés)

Célszerűen 0,25 súlyrész hatóanyagot 25 súlyrész dimetil-formamidban oldunk, hozzáadunk 0,06 súlyrész alkil-aril-poli(glikol-éter) emulgeátort és 975 súlyrész vizet. A koncentrátumot a permetlé végső koncentrációjának megfelelően hígítjuk vízzel.

A védőhatást úgy vizsgáljuk, hogy az Amsel fajtájú egyleveles árpapalántát harmat nedvességűre permetezzük a hatóanyag-készítménnyel.

Száradás után az árpapalántákat *Erysiphe graminis* var. *hordei* spórákkal szórjuk be.

A növényeket 6 napig 21—22 °C-on 80—90% levegő nedvesség mellett tartjuk, majd kiértékeljük a növényeken megjelent lisztharmat foltokat. A megtámadás fokát a kezeletlen kontroll fertőzöttségének százalékában fejezzük ki. 0% semmi fertőzést és 100% azt a fertőzöttségi fokot jelöli, amelyet a kezeletlen kontroll mutat.

Annál hatásosabb a hatóanyag, minél kisebb a lisztharmat-fertőzöttség.

A következő táblázat a hatóanyagot, a permetlé hatóanyag-koncentrációját és a fertőzöttségi fokot mutatja az egyes vegyületeknél.

C) táblázat  
Hajtáskezelési-teszt (gabonalisztharmat)/védőhatás

Hatóanyag (képletszám)	A permetlé hatóanyag- koncentrációja (súly%)	A kezeletlen kontroll fertőzöttsége (%)
kezeletlen	—	100,0
70 (ismert)	0,01	26,3
71 (ismert)	0,01	21,3

C) táblázat folytatása

Hatóanyag (képletszám)	A permetlé hatóanyag- koncentrációja (súly%)	A kezeletlen kontroll fertőzöttsége (%)
72 (ismert)	0,01	37,5
73 (ismert)	0,01	78,8
74 (ismert)	0,01	66,3
75 (ismert)	0,01	46,3
-----		
35	0,0025	25,0
36	0,0025	0,0
37	0,0025	0,0
38	0,0025	0,0
39	0,0025	36,3
40	0,0025	0,0
33	0,0025	12,5
32	0,0025	0,0
1	0,0025	0,0
9	0,0025	0,0
10	0,0025	0,0
30	0,0025	0,0
11	0,0025	0,0
12	0,0025	0,0
13	0,0025	0,0
14	0,0025	0,0
15	0,0025	0,0
16	0,0025	0,0
18	0,0025	0,0

## D) példa

Árpalisztharmat-teszt (*Erysiphe graminis* var. *hordei*)/szisztémás hatás (gombás gabonahajtás-betegség)

A hatóanyagot porformájú vetőmag kezelésére alkalmas szerként alkalmazzuk. A hatóanyagot azonos súlyrész talkum és kovaföld elegyével a kívánt koncentrációjú hatóanyagot tartalmazó finomra porított eleggyé keverjük.

A vetőmagkezeléshez az árpa vetőmagot az elkevert hatóanyaggal együtt berázzuk egy zárt üvegbe. A 3 × 12 vetőmagot 2 cm mélyre virágcserepekbe szórjuk és a cserépben a talaj egy térfogat „Fruhstorf”-i szabványföld (tőzeg, agyag és trágya keveréke) és egy térfogatrész kvarchomok elegyből áll. A csírázás és a kikelés kedvező körülmények között következik be a melegházban. A vetés után 7 nappal, amikor az árpapalánták az első levelüket bontják ki, a növényeket beszórjuk *Erysiphe graminis* var. *hordei* friss spóráival és 21—22 °C-on 80—90% relatív levegő nedvességtartalom mellett és 16 óras megvilágítás alatt növesztjük. 6 napon belül a leveleken kifejlődnek a tipikus lisztharmat foltok.

A fertőzöttség fokát a kezeletlen kontroll fertőzöttségi fokának százalékos értékével fejezzük ki. 0% azt jelenti, hogy nincs fertőzöttség és 100% azt jelenti, hogy a fertőzöttség ugyanakkora, mint a kezeletlen kontroll esetében. A hatóanyag annál hatásosabb, minél csekélyebb a lisztharmat fertőzöttség.

A hatóanyagokat, a vetőmagkezelő szer hatóanyag-koncentrációit, valamint ennek felhasználási mennyiségét és a százalékos lisztharmat fertőzöttséget a következő táblázat mutatja.

D) táblázat  
Árpalisztharmat-teszt  
(*Erysiphe graminis* var. *hordei*)/szisztémikus hatás

Hatóanyag (képletszám)	Hatóanyag- koncentráció a csávázószerben (súly%)	Csávázószer, felhasznált mennyiség, vetőmag, g/kg	A kezeletlen kontroll fertőzöttségi foka, %
5	—	—	100,0
10	—	—	100,0
76 (ismert)	25	10	100,0
77 (ismert)	25	10	100,0
78 (ismert)	25	10	100,0
-----			
5	25	10	10,0
15	25	10	0,0
1	25	10	0,0
9	25	10	0,0
7	25	10	55,0
33	25	10	33,8

## E) példa

## Pellicularia-teszt

Oldószer: 11,75 súlyrész acetón.

Diszpergálószer: 0,75 súlyrész alkil-aril-poli(glikol-éter).

Víz: 987,50 súlyrész.

Más adalékanyag: — súlyrész —

A permetlét a kívánt hatóanyag-koncentrációhoz szükséges mennyiségben összekeverjük az adott mennyiségű oldószerrel és diszpergálószerrel és a koncentrátumot a megadott mennyiségű vízzel elegyítjük.

A permetlével bepermetezzük 30 mintegy 2—4 hetes rizspalántát, míg csuromnedvesek nem lesznek. A növények megszáradásig 22—24 °C-on 70% relatív levegő nedvességtartalmú melegházban maradnak. A növényeket beoltjuk egy málaagaaron tenyésztett *Pellicularia sasakii* tenyésztettel és 28—30 °C-on 100% relatív levegő nedvességtartalom mellett tartjuk.

A *Pellicularia sasakii*-vel megfertőzött növényeknél 5—7 nappal a fertőzés után a levél hüvelyen a kezeletlen, de fertőzött kontrollhoz képest határozatlan meg a fertőzöttségi fokot. A kiértékelés 1—9 skála szerint történt. Az 1 jelentése 100%-os hatás, 3=jó hatás, 5=mérsékelt hatás, 9=semmi hatás.

A hatóanyagokat és a hatóanyag-koncentrációkat, valamint az eredményeket a következő táblázatból láthatjuk.

E) táblázat  
Pellicularia-teszt

Hatóanyag (képletszám)	Fertőzöttségi fok (1=100%-os hatás, 9=nincs hatás) Hatóanyag-koncentráció 0,025%
79 (ismert)	9
36	3
37	1
38	5

## F) példa

## Micéliumtenyészet-teszt

## Alkalmazott táptalaj:

- 20 súlyrész agar—agar  
200 súlyrész burgonyafőzet  
5 súlyrész maláta  
15 súlyrész dextróz  
5 súlyrész pepton  
2 súlyrész dinátrium-hidrogén-foszfát  
0,3 súlyrész kalcium-nitrát  
Az oldószerkeverék és a táptalaj aránya:  
2 súlyrész oldószerkeverék  
100 súlyrész agartáptalaj  
Az oldószerkeverék összetétele:  
0,19 súlyrész dimetil-formamid vagy acetón  
0,01 súlyrész emulgátor [alkil-aril-poli(glikol-éter)]  
1,80 súlyrész víz  
2 súlyrész oldószerkeverék

A táptalajban szükséges hatóanyag-koncentrációnak megfelelő mennyiségű hatóanyagot összekeverjük a megadott mennyiségű oldószerkeverékkel. A megnevezett táptalajban alaposan összekeverjük a koncentrátumot és egy 9 cm-es átmérőjű petricsészébe öntjük. Továbbá kontroll tenyészeteket is felállítunk, amelyekhez a készítményből nem adunk.

Amikor a táptalaj lehül és megszilárdul, a lemezenyészeteket beoltjuk a táblázatban megadott gombafajokkal és körülbelül 21 °C-on inkubáljuk.

A gombák növekedési sebességétől függően 4—10 nap múlva következik a kiértékelés. A kiértékelésnél összehasonlítjuk a kezelt táptalajon bekövetkezett radikális micélium-növekedést a kontroll táptalajon észlelt növekedéssel. A gombanövekedést a következő értékelési skálával jellemezzük:

- 1 semmi gombanövekedés  
3-ig erős növekedésgátlás  
5-ig közepes növekedésgátlás  
7-ig gyenge növekedésgátlás  
9 a kezeletlen kontroll növekedésével azonos

A hatóanyagokat, hatóanyag-koncentrációkat és az eredményeket a következő táblázat tartalmazza.

F) táblázat  
Micéliumnövekedés-teszt

Hatóanyag (képletszám)	Hatóanyag- koncentráció, 10 ppm	Gombák									
		Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Cochliobolus myabeanus	Botrytis cinerea	Pyrenopeziza oryzae	Helminthosporium graminicum	Puccinia sasakii	
80 (ismert)		9	9	9	9	9	—	3	3	5	
81 (ismert)		9	9	9	9	9	9	3	5	—	
36		1	1	3	3	5	3	1	1	1	
37		3	3	5	—	5	5	1	3	1	
38		2	3	5	3	2	3	1	3	1	
39		3	3	5	5	3	5	1	3	1	
40		3	3	3	5	3	5	1	2	1	

## Előállítási példák

## 1. példa

- 5 (1) képletű vegyület

222 g (0,75 mól) 1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ol 700 ml toluóllal készített oldatához 900 ml 33%-os nátronlúg, 75 ml butil-dimetil-dodecil-ammóniumklorid só 50%-os oldata és 242 g (1,5 mól) p-klór-benzil-klorid elegyét csepegtetjük. 16 óra hosszat 80 °C-on kevertetjük az elegyet, majd lehűtjük és a szerves fázist elválasztjuk. 2 liter 5%-os sósavval mossuk, nátrium-szulfát felett szárítjuk és az oldószer vákuumban történő ledesztillálásával bepároljuk. A visszamaradó olajat 1,2 liter acetónban vesszük fel és 100 g 1,5-naftalin-diszulfonsav 500 ml acetonnal képezett oldatával elegyítjük. A kristályos csapadékot leszívátjuk, 1000 ml acetonnal mossuk és 50 °C-on vákuumban foszforpentoxid felett szárítjuk. 280 g (66%) 2-(4-klór-benzil-oxi)-1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-naftalin-diszulfonát-(1,5) terméket kapunk, olvadáspont: 190 °C.

25

A közbenső termékek előállítása

- 30 (82) képletű vegyület

587 g (2 mól) 1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ol-t 3 liter metanolban oldunk. Ehhez 0—10 °C-on keverés és jeges hűtés közben 5 g-os adagokban 80 g (2 mól) nátrium-bór-hidridet adunk összesen és 5—10 °C-on 2 óra hosszat, majd szobahőmérsékleten 12 óráig kevertetjük. Ezután az elegyet 10 °C-ra lehűtjük és 10—20 °C-on 300 g (3 mól) koncentrált vizes sósavat adunk hozzá. Az elegyet szobahőmérsékleten 6 órán át kevertetjük, majd a kapott szuszpenziót 3,8 liter vízzel hígítjuk, a víz 400 g (4,8 mól) nátrium-hidrogén-karbonátot tartalmaz. Az ekközben keletkező csapadékot leszűrjük. 502 g (85%) 1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ol-t kapunk, olvadáspont: 112—117 °C.

45

- (83) képletű vegyület

418 g (6,6 mól) 1,2,4-triazolt 3000 ml acetónban oldunk. Ehhez 934 g (7,2 mól) vízmentes porított kálium-karbonátot adunk, a szuszpenziót forrásig melegítjük és 1565 g (6 mól) 1-(4-klór-fenoxi)-1-klór-3,3-dimetil-bután-2-on 1500 ml acetonnal képezett oldatát csepegtetjük hozzá úgy, hogy az elegy melegítés nélkül visszafolyatón hűtő alatt forr. Az adagolás befejezése után a reakció teljesítéséhez még 15 óra hosszat visszafolyatón hűtő alatt melegítjük a reakcióelegyet, majd a kapott csapadékot leszűrjük, acetonnal mossuk és eltávolítjuk. A szűrletet vizsgár vákuumban megszabadítjuk az oldószerrel, a maradékot 3000 ml toluolban felvesszük és 100 g 37%-os sósav 2000 ml vízzel készített oldatával egyszer mossuk. A vizes fázist elválasztjuk és eltávolítjuk, a szerves fázist 5000 ml vízzel mossuk és további 4000 ml toluol hozzáadása után 145 g nátrium-hidroxid 3500 ml vízzel készített oldatával szobahőmérsékleten 6 órán keresztül keverjük. Ezután a szerves

65

fázist elválasztjuk, vízzel semlegesre mossuk és vizsugár vákuum szivattyúban az oldószert eltávolítjuk. 1535 g (87%) 1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-ont kapunk, amely 75–76 °C-on olvad.

## (84) képletű vegyület

771 g (6 mól) 4-klór-fenolt 3600 ml acetonban oldunk. 3 g vízmentes nátrium-jodidot, majd 910 g (6,6 mól) vízmentes, porított kálium-karbonátot viszünk be, majd 895 g (6,3 mól) 94,6%-os monoklór-pinakolint csepegtetünk hozzá visszafolytatás alatt. 20 órás keverés után a visszafolytatás hőmérsékletén a csapadékot leszűrjük, acetonnal mossuk és eltávolítjuk. A szűrletet vizsugár vákuum szivattyúban tisztítjuk meg az oldószertől. A kapott fehér maradékot 3000 ml széntetrakloridban vesszük fel és 60 °C-ra melegítjük. Ehhez az oldathoz 891 g (6,6 mól) szulfuril-kloridot csepegtetünk további melegítés nélkül, oly módon, hogy állandó gázfejlődés következik be. Az adagolás befejezése után 15 óra hosszát visszafolytató hűtő alatt melegítjük a reakcióelegyet, majd végül az oldószert vizsugár vákuum szivattyúval eltávolítjuk. 1565 g 1-(4-klór-fenoxi)-1-klór-3,3-dimetil-bután-2-ont kapunk kvantitatív termeléssel, amely termék további tisztítás nélkül alkalmazható a fent leírt reakcióhoz.

## 2. példa

## (2) képletű vegyület

34 g (0,1 mól) 1-(4-bróm-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-bután-2-olt 175 ml dioxánban szuszpendálunk és keverés közben 3,5 g 80%-os nátrium-hidrid és 125 ml dioxán elegyéhez csepegtetjük. Ezután az elegyet visszafolytató hűtő alatt 1 óra hosszát melegítjük. Lehűtés után az így kapott nátriumsóhoz szobahőmérsékleten 14,5 g (0,12 mól) allil-bromidot csepegtetünk. Ezután visszafolytató hűtő alatt 15 óra hosszát melegítjük, majd lehűtjük és az oldószert ledesztillálva az elegyet bepároljuk. Az olajos maradékot 600 ml metilén-kloridban felvesszük, kétszer 1000 ml vízzel mossuk, nátrium-szulfát felett szárítjuk és bepároljuk. A maradékot nagy vákuumban desztilláljuk. 30 g (79%) 2-(allil-oxi)-1-

(4-bróm-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butánt kapunk, amely 0,27 mbar nyomáson 152–154 °C-on forr.

5

## 3. példa

## (3) képletű vegyület

19,2 g (0,05 mól) 1-(4-klór-fenoxi)-2-(2,4-diklór-fenil)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-etán-2-olt 100 ml dioxánban oldunk és 2 g 80%-os nátrium-hidrid 100 ml dioxánnal képezett oldatához csepegtetjük 80 °C-on. A hidrogénfejlődés megszűnése után 10 g (0,05 mól) 2,4-diklór-benzil-kloridot csepegtetünk hozzá és 15 órán át visszafolytató hűtő alatt melegítjük. A lehűtés után az oldószert vákuumban ledesztilláljuk és a maradékot 100 ml vízben és 100 ml metilén-kloridban vesszük fel. A szerves fázist elválasztjuk, kétszer 100 ml vízzel mossuk, nátrium-szulfát felett szárítjuk és az oldószert vákuumban ledesztilláljuk. A szilárd maradékot éterből átkristályosítjuk. 9 g (31%) 1-(4-klór-fenoxi)-2-(2,4-diklór-benzil-oxi)-2-(2,4-diklór-fenil)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-etánt kapunk, olvadáspont: 132–135 °C.

25

## 4. példa

## (4) képletű vegyület

30

53 g (0,1 mól) 1-(2,4-diklór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-imidazol-1-il-bután-2-olt 150 ml dioxánban oldunk és visszafolytató hűtő alatt 3,5 g 80%-os nátrium-hidrid 150 ml dioxánnal képezett oldatához csepegtetjük. Az elegyet 3 óra hosszát szobahőmérsékleten kevertetjük. Ezután 13,1 g (0,1 mól) etil-bromidot adunk hozzá és 17 órán át visszafolytató hűtő alatt kevertetjük. Lehűtés után az oldószert vákuumban ledesztilláljuk és a maradékot 600 ml metilén-kloridban vesszük fel, kétszer 1000 ml vízzel mossuk, nátrium-szulfát felett szárítjuk és nagy vákuumban desztilláljuk. 10 g (28%) 2-etoxi-1-(2,4-diklór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-imidazol-1-il-butánt kapunk, amely termék 0,27 mbar nyomáson 170–175 °C-on forr.

45

A következő vegyületeket analóg módon kapjuk.

I. táblázat  
(I) általános képletű vegyület

Példa-szám	A	R	X <sub>n</sub>	Y	Op., °C vagy forráspont, °C/mbar
5.	N	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>	4—Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	140—45 (xHCl)
6.	N	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>	4—Cl	Cl—Ph—Cl 2,4—Cl <sub>2</sub> —Ph	164—66 (xHCl)
7.	N	(84)	p—Cl—Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	137—45
8.	N	(85)	4—Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	96
9.	N	CH <sub>3</sub>	4—Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	viszkózus olaj
10.	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4—Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	viszkózus olaj
11.	N	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	2,4—Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	145—58/0,27
12.	N	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>	2,4—Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	169—74/0,27
13.	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4—Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	viszkózus olaj
14.	N	(84)	2,4—Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	285 (x½ NDS)
15.	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p—Cl—Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	viszkózus olaj



Példa- szám	A	R	X <sub>a</sub>	Y	Op., °C vagy forráspont, °C/mbar
16.	N	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	89-91
17.	N	-CH <sub>2</sub> -Ph-Cl(p)	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	152 (xHCl)
18.	N	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	197/0,27
19.	N	-CH <sub>2</sub> -Ph-Cl(p)	4-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	134-38 (xHCl)
20.	N	(85)	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	154-57
21.	N	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	viszkózus olaj
22.	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	154-58/0,27
23.	N	-CH <sub>2</sub> -Ph-Cl(p)	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	175-77 (x½NDS)
24.	N	(85)	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	176-79 (x½NDS)
25.	N	CH <sub>3</sub>	4-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	119-21 (A forma)
26.	N	CH <sub>3</sub>	4-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	96
27.	N	(84)	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	192-98 (x½NDS)
28.	N	CH <sub>3</sub>	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	180-86 (x½NDS)
29.	N	CH <sub>3</sub>	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	155-58/0,27
30.	N	(84)	4-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	132-42 (xHCl)
31.	N	-CH <sub>2</sub> -Ph-Cl(p)	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	194-96 (x½NDS)
32.	N	(85)	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	190 (x½NDS)
33.	N	(84)	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	116
34.	CH	(84)	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	197-205 (xHCl)
35.	CH	(85)	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	213-15 (xHCl)
36.	CH	CH <sub>3</sub>	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	viszkózus olaj
37.	CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	viszkózus olaj
38.	CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	166-68/0,27
39.	CH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	170-73/0,27
40.	CH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	164-66/0,27
41.	CH	-CH <sub>2</sub> -Ph-Cl(p)	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	211-16 (x½NDS)
42.	CH	-CH <sub>2</sub> -Ph-Cl(p)	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	227-30 (x½NDS)
43.	CH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	181-85
44.	CH	(85)	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	210-20 (x½NDS) bomlik
45.	CH	-CH <sub>2</sub> -Ph-Cl(p)	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	250 (x½NDS)
46.	CH	(84)	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	238-42 (x½NDS)
47.	CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	240 (x½NDS) (A forma)
48.	CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	246 (x½NDS) (B forma)
49.	CH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	247 (x½NDS)
50.	CH	(84)	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	174-76 (x½NDS)
51.	CH	-CH <sub>2</sub> -Ph-Cl(p)	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	228-32 (x½NDS) (A forma)
52.	CH	-CH <sub>2</sub> -Ph-Cl(p)	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	170-73 (s½NDS) (B forma)
53.	CH	(84)	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	249-50 (x½NDS)
54.	CH	(85)	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	212 (xHCl)
55.	CH	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	165-68/0,27
56.	CH	CH <sub>3</sub>	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	230-32 (x½NDS)
57.	CH	CH <sub>3</sub>	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	169-74/0,47
58.	N	CH <sub>3</sub>	4-Cl	(86)	200-12 (x½NDS)

NDS=1,5-naftalindiszulfonsav

A és B forma=a két lehetséges geometriai izomer egyike

Példa- szám	A	R	X <sub>a</sub>	Y	Fp. (°C)
59.	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	(86)	162-65 (xHCl)
60.	N	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	(86)	140-48 (xHCl)
61.	CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	211 (xHCl) (A forma)
62.	CH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	p-Cl-Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	200 (xHCl) (A forma)
63.	N	(85)	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	75-77 (A forma)
64.	N	-CH <sub>2</sub> -Ph-Cl(p)	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	84-86 (A forma)

Analóg módon állíthatók elő a következő (I) általános képletű vegyületek:

A	R	X <sub>n</sub>	Y
CH	CH <sub>3</sub>	4-Cl	(86)
CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	(86)
CH	—CH <sub>2</sub> —CH= =CH <sub>2</sub>	4-Cl	(86)
CH	—CH <sub>2</sub> —C≡CH	4-Cl	(86)
CH	(85)	4-Cl	(86)
CH	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	(86)
CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	(86)
CH	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	(86)
N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	(86)
N	—CH <sub>2</sub> —C≡CH	4-Cl	(86)
N	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	(86)
N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	(86)
N	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	(86)
N	CH <sub>3</sub>	4-F	(86)
N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-F	(86)
N	(86)	4-F	(86)

Formálási példák  
(herbicid készítmény, növekedés-szabályozó készítmények)

### 1. Porozószer

A hatóanyagot tartalmazó készítmény előállítása céljából 0,5 súlyrész, a 35. példa szerinti hatóanyagot 99,5 súlyrész természetes kőliszttel elegyítünk és az elegyet porfinomságúra őröljük. Az így kapott készítményt a kívánt mennyiségben a növényre vagy környezetére kiszórjuk.

### 2. Permetpor (diszpergálható por)

A hatóanyagot tartalmazó folyékony készítmény előállítása céljából 25 súlyrész, 38. példa szerinti terméket 1 súlyrész dibutil-naftalin-szulfonáttal, 4 súlyrész lignin-szulfonáttal, 8 súlyrész nagy diszperzitású kovasavval, valamint 62 súlyrész természetes kőliszttel elegyítünk és porrá őröljük. Az alkalmazás előtt a nedvesíthető port vízzel keverjük el, hogy a kívánt hatóanyag-koncentrációjú elegyet kapjunk.

A hatóanyagot tartalmazó szilárd készítmény előállítása céljából 50 súlyrész 1. példa szerinti terméket 1 súlyrész dibutil-naftalin-szulfonáttal, 4 súlyrész lignin-szulfonáttal, 8 súlyrész nagy diszperzitású kovasavval, valamint 37 súlyrész természetes kőliszttel elkeverünk és a keveréket porrá őröljük. Alkalmazás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük el, hogy kívánt hatóanyag-koncentrációjú elegyet kapjunk.

### 3. Emulgeálható koncentrátum

A hatóanyagot tartalmazó készítmény céljából 25 súlyrész 16. példa szerinti készítményt 55 súlyrész xilol és 10 súlyrész ciklohexanon elegyében feloldunk.

Emulgeátorként még 10 súlyrész dodecil-benzol-szulfonsavas kalciumból és nonil-fenol-poli(glikol-éter)-ből álló elegyet adunk hozzá. Alkalmazás előtt az emulzió-koncentrátumot annyi vízzel elegyítjük, hogy a kívánt hatóanyag-koncentrációjú készítményt kapjunk.

### 4. Granulátum

#### 10 a) folyékony hatóanyag formulázása

A hatóanyagot tartalmazó készítmény előállítása céljából 1 súlyrész 36. példa szerinti hatóanyagot, 9 súlyrész granulált abszorpcióképes agyagra permetezünk. A keletkező granulátumot a kívánt mennyiségben a növényre vagy környezetébe szórjuk.

#### 15 b) szilárd hatóanyag formulázása

A hatóanyagot tartalmazó készítmény előállítása céljából 91 súlyrész 0,5—1,00 mm szemcseméretű homokhoz 2 súlyrész orsóolajat és 7 súlyrész finomra őrölt hatóanyag-elegyet adunk, amely 75 súlyrész 5. példa szerinti hatóanyagot és 25 súlyrész természetes kőlisztet tartalmaz. Az elegyet addig keverjük, amíg egyenletes szabadon folyó és nem porzó granulátumot nem kapunk. A granulátumot mindig a kívánt mennyiségben szórjuk a növényre vagy környezetébe.

### 5. ULV-formulázás

A hatóanyagot tartalmazó készítmény előállítása céljából 90 súlyrész 11. példa szerinti hatóanyagot 3 súlyrész poli(etilén-oxid) emulgeátorral összekeverünk és az elegyet 7 súlyrész aromás ásványolaj frakcióban feloldjuk. Az elegyet ULV eljárással visszük a növényre vagy környezetébe.

### Szabadalmi igénypontok

1. Fungicid készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,1—95 súly% mennyiségben (I) általános képletű azolil-éter-származékokat — a képletben

45 A jelentése CH-csoport vagy nitrogénatom,

R jelentése 1—5 szénatomos alkil-, 2—6 szénatomos akenil- vagy a fenilgyűrűn egyszeresen vagy kétszeresen halogénatommal szubsztituált benzilcsoport,

50 X jelentése halogénatom, vagy halogénatommal egyszeresen szubsztituált fenilcsoport,

Y jelentése terc-butil- vagy dihalogén-fenil-csoport és n jelentése 1 vagy 2 —

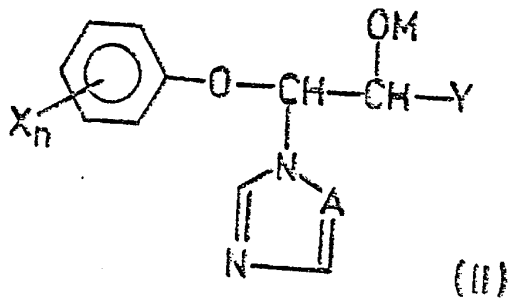
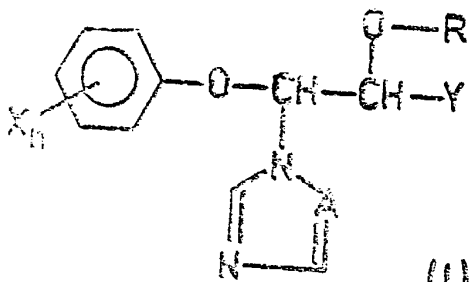
és ezek sósav vagy naftalin-1,5-diszulfonsav sóit tartalmazza, szilárd hordozóval, előnyösen természetes kőlisztekkel, szintetikus kőlisztekkel, tört vagy frakcionált közetekkel, szerves vagy szervesetlen lisztekkel nyert szintetikus szemcsékkel és/vagy folyékony oldószerekkel, előnyösen aromás szénhidrogénnel, ketonokkal, paraffinokkal, alkohollal, adott esetben felületaktív szerekkel, előnyösen nemionos és anionos emulgeálószerrel és/vagy habképzőszerrel és/vagy diszpergálószerrel és/vagy egyéb adalékokkal összekeverve.

60 2. Eljárás az 1. igénypont szerinti készítmény hatóanyagaként is alkalmazható (I) általános képletű azolil-éter-származékok — ahol A, R, X, Y és n jelentése az

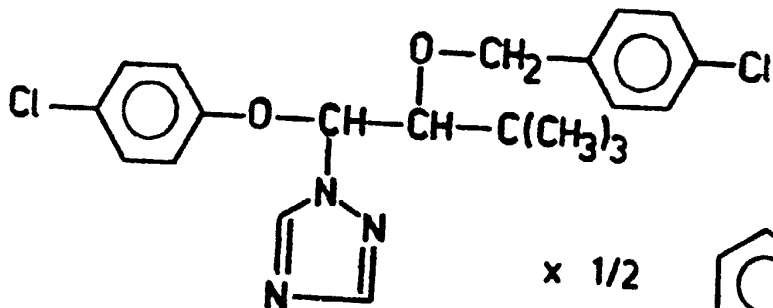
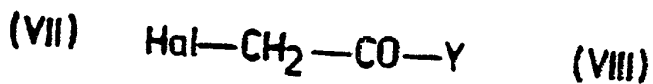
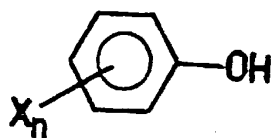
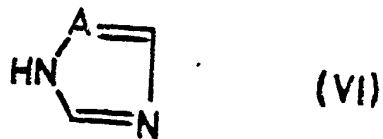
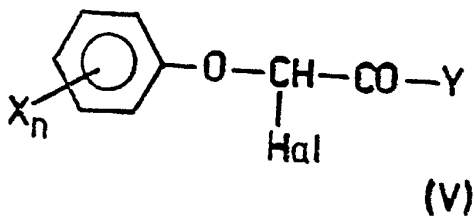
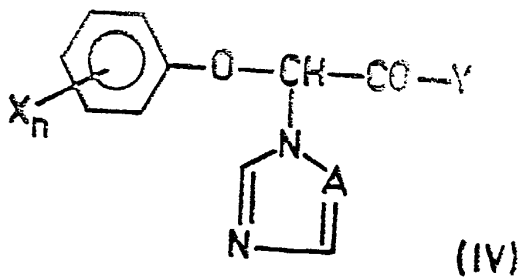
igénypont szerinti — előállítására, azzal jellemezve, hogy valamely (II) általános képletű 1-azolil-2-hidroxi-1-fenoxi-alkán-származék alkoholátját — a képletben A, X, Y és n jelentése a fenti és M jelentése alkálifém-ion, kvaterner ammóniumion — valamely (III) általá-

nos képletű halogeniddel — ahol R jelentése a fenti és Hal jelentése klór- vagy brómatom — hígítószer jelenlétében reagáltatunk és adott esetben a kapott azolil-éter-származékokat sósavval vagy naftalin-1,5-diszulfonsavval reagáltatva sóvá alakítjuk.

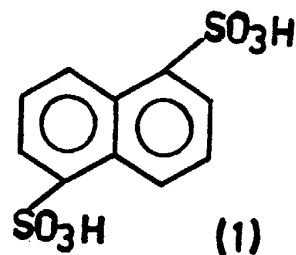
13 db rajz

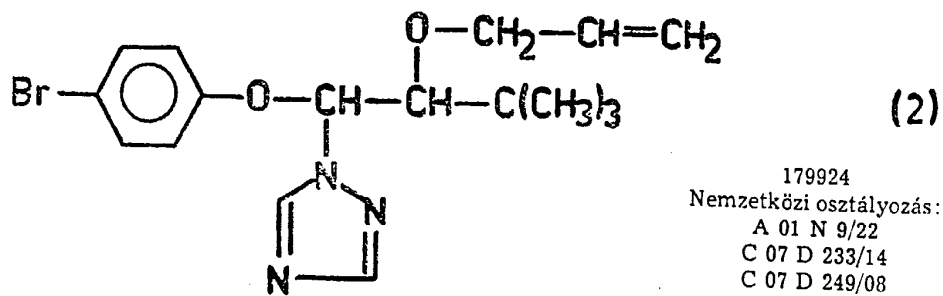


179924  
 Nemzetközi osztályozás:  
 A 01 N 9 22  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08  
 A 01 N 43:50  
 A 01 N 43:64  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08

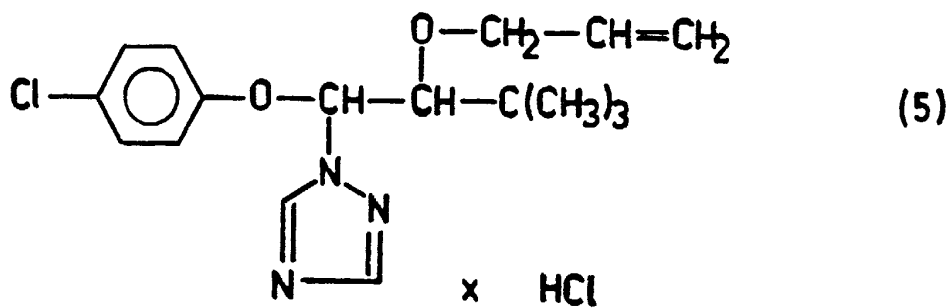
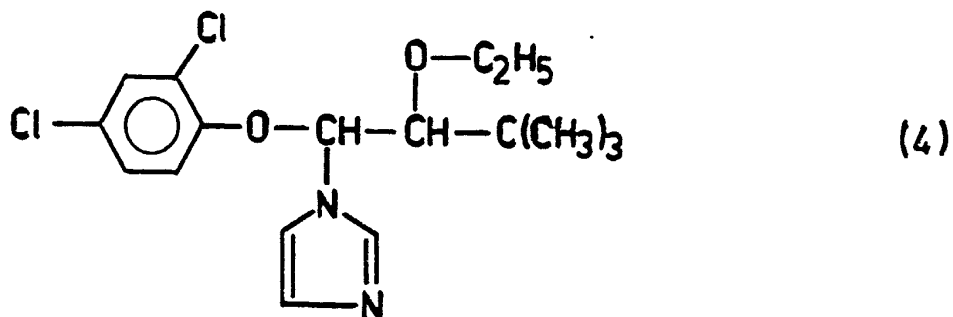
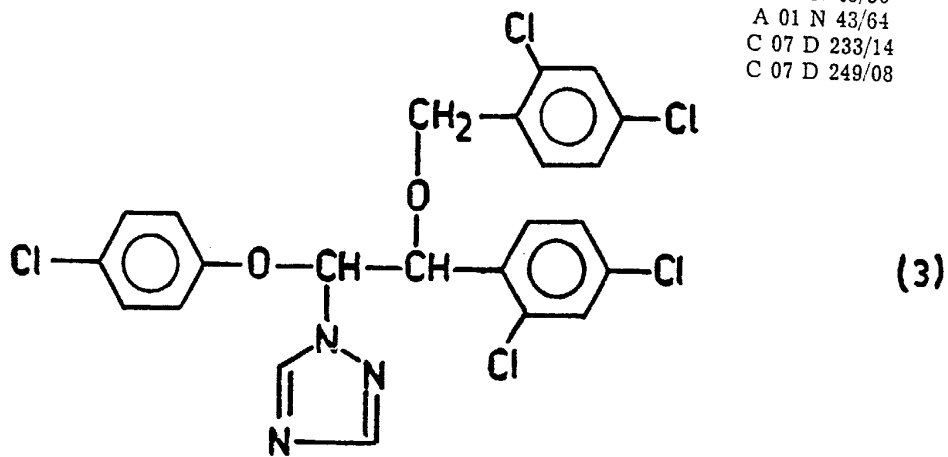


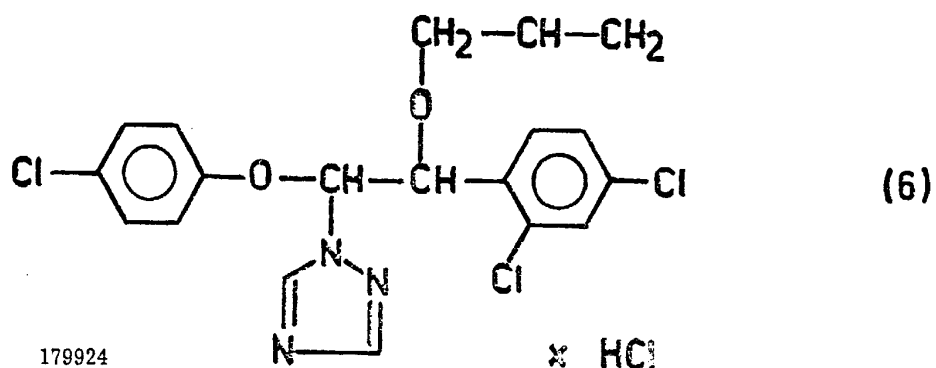
x 1/2





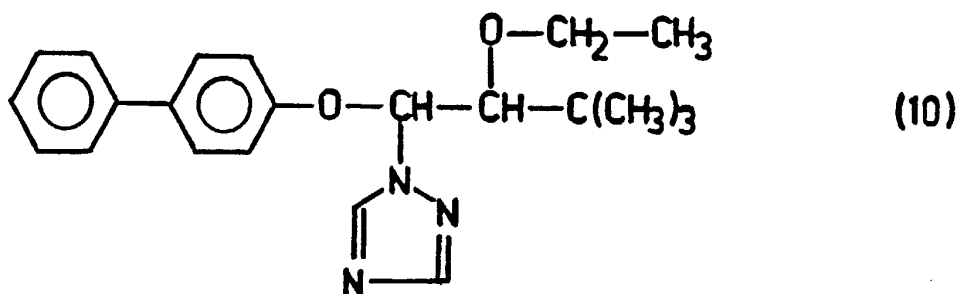
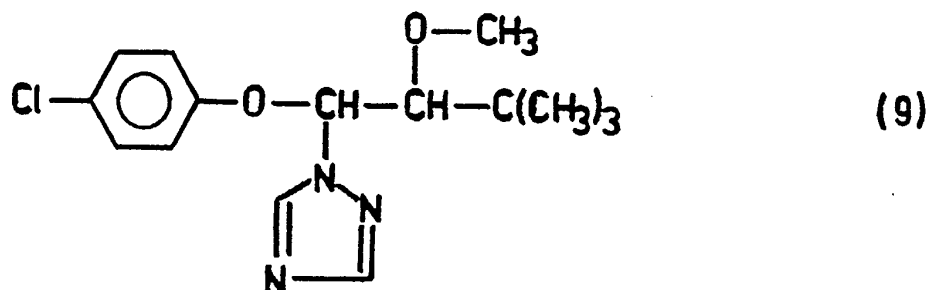
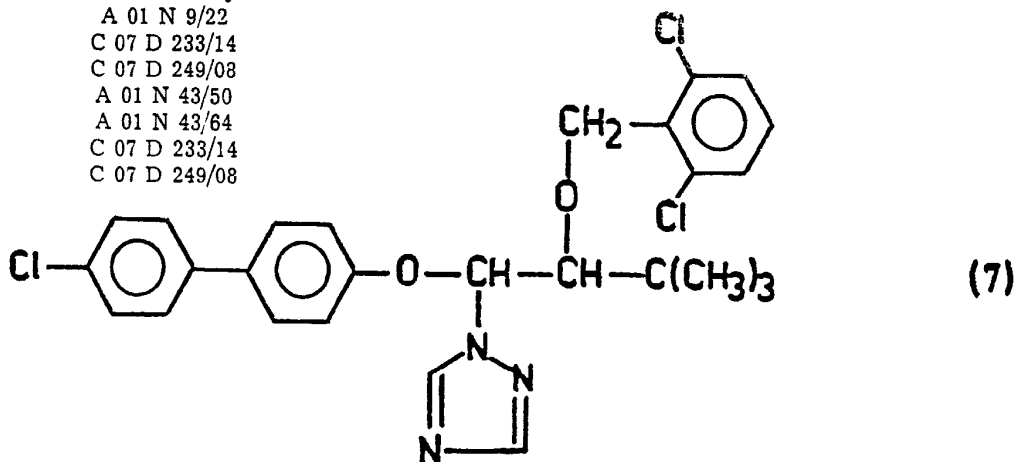
179924  
 Nemzetközi osztályozás:  
 A 01 N 9/22  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/64  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08

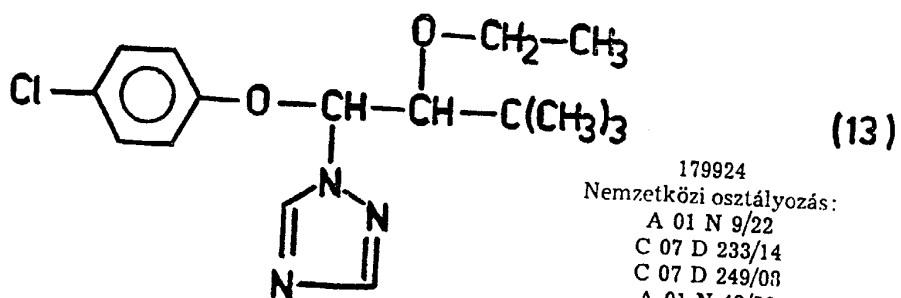
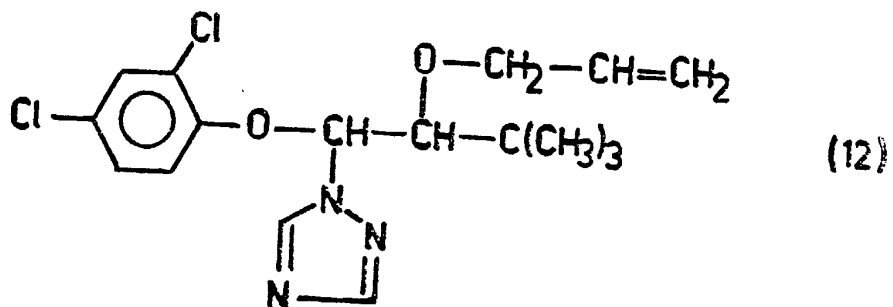
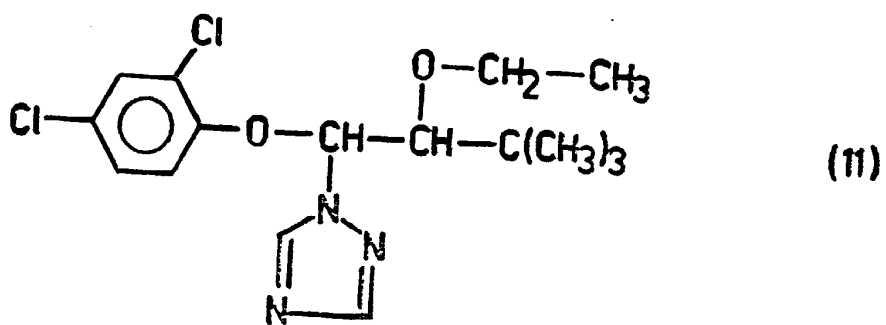




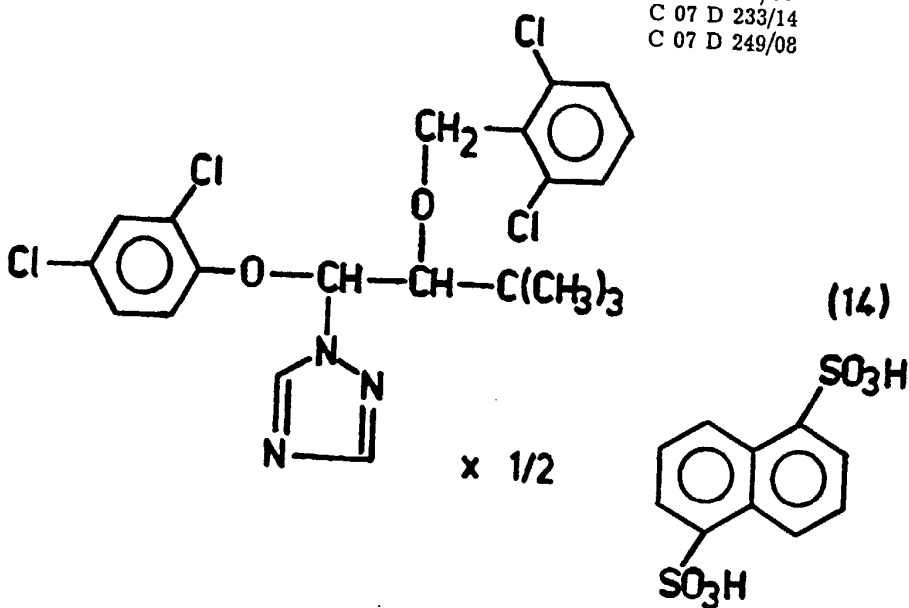
179924  
Nemzetközi osztályozás:

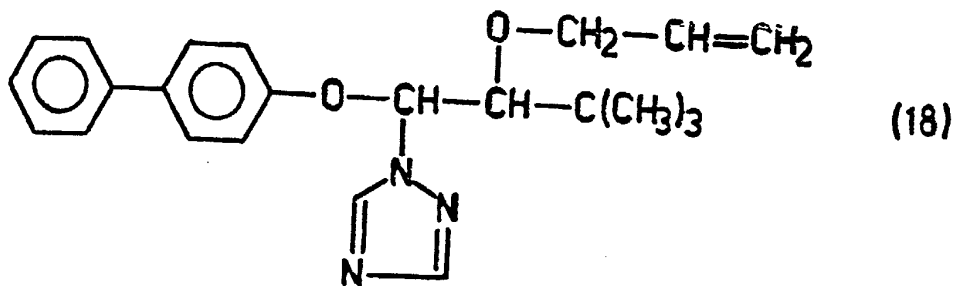
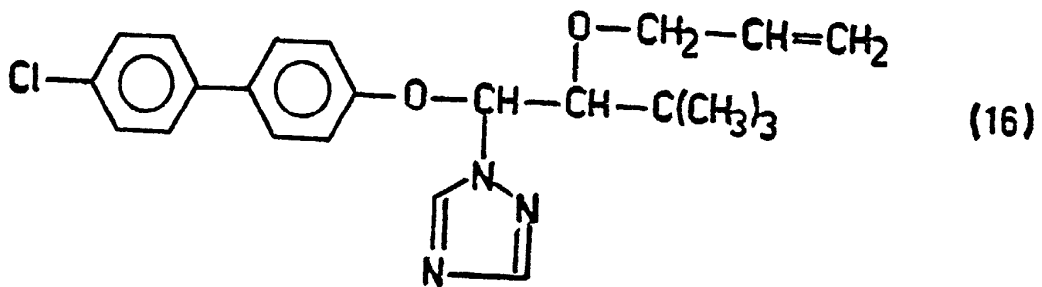
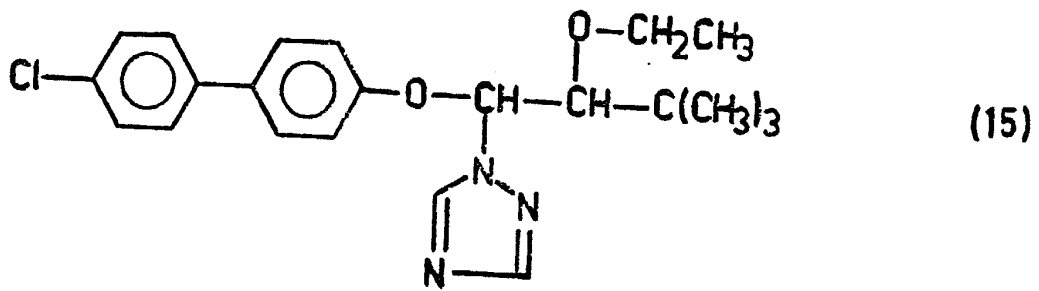
A 01 N 9/22  
C 07 D 233/14  
C 07 D 249/08  
A 01 N 43/50  
A 01 N 43/64  
C 07 D 233/14  
C 07 D 249/08



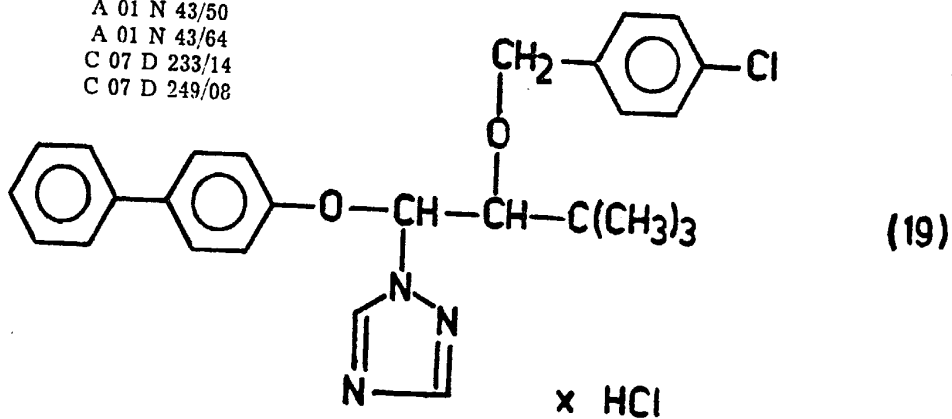


179924  
 Nemzetközi osztályozás:  
 A 01 N 9/22  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/64  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08

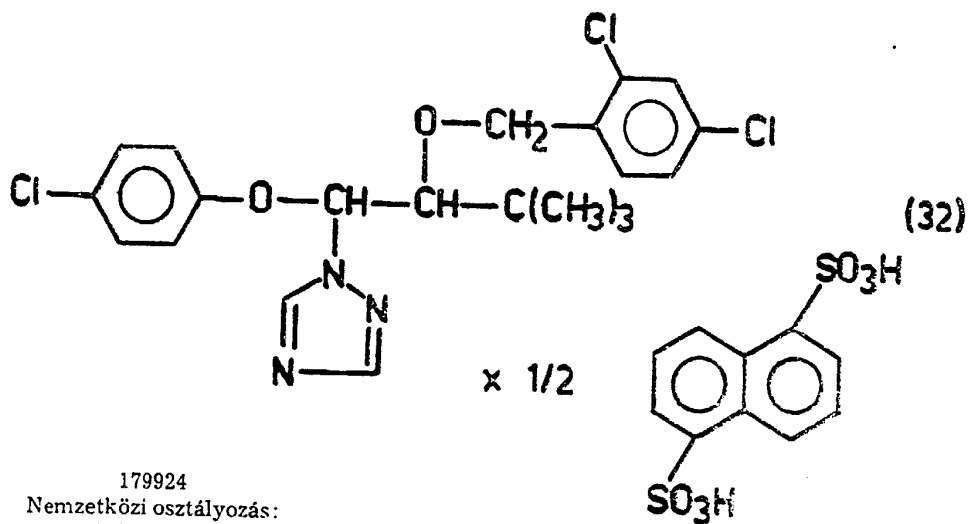
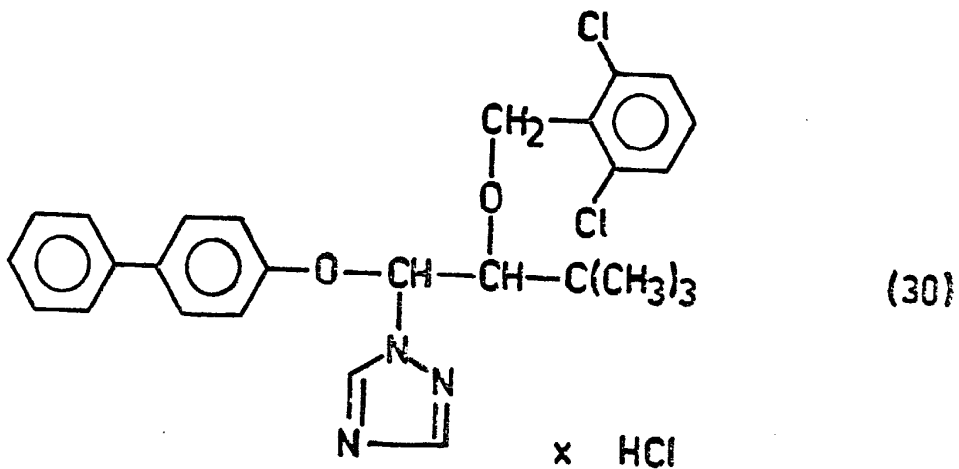




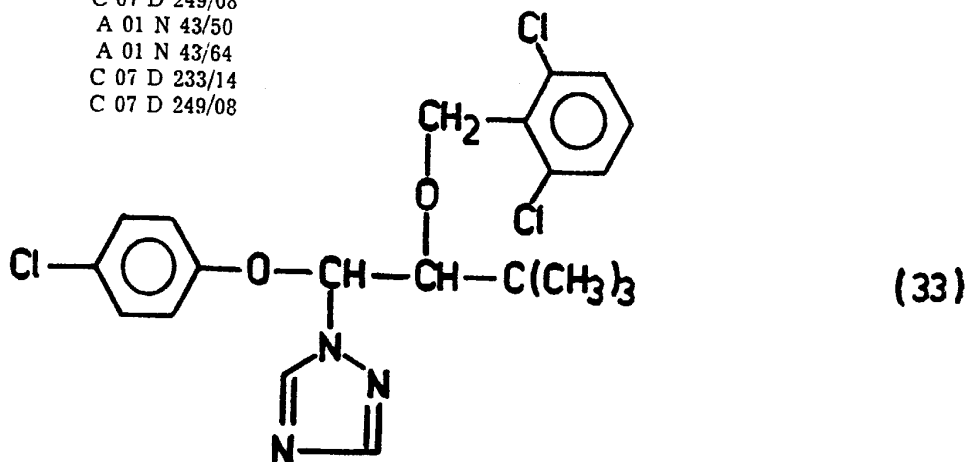
179924  
 Nemzetközi osztályozás:  
 A 01 N 9/22  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/64  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08

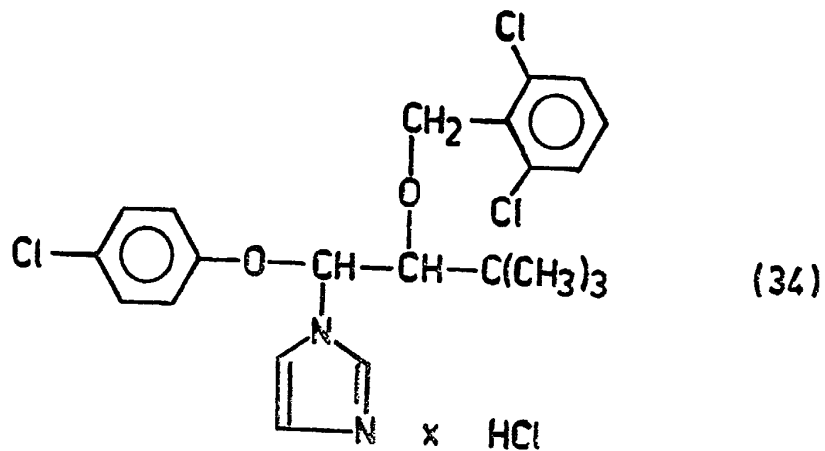






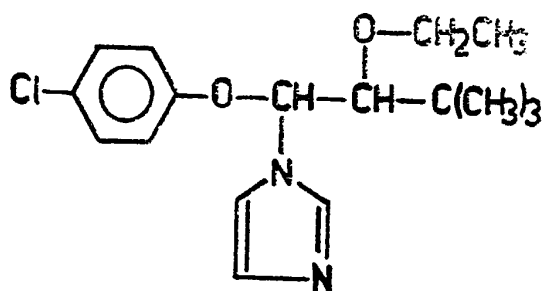
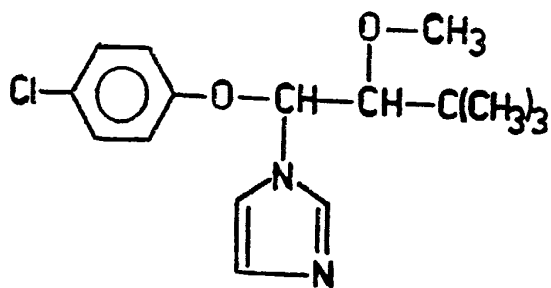
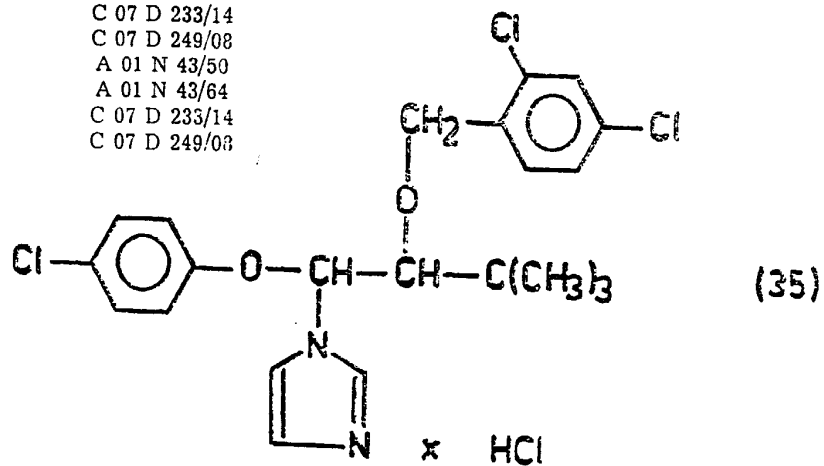
179924  
 Nemzetközi osztályozás:  
 A 01 N 9/22  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/64  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08

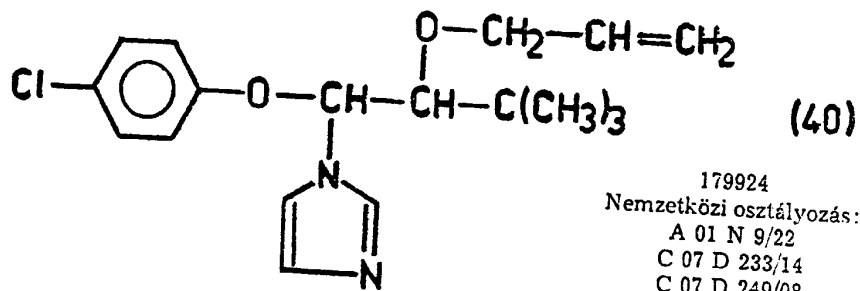
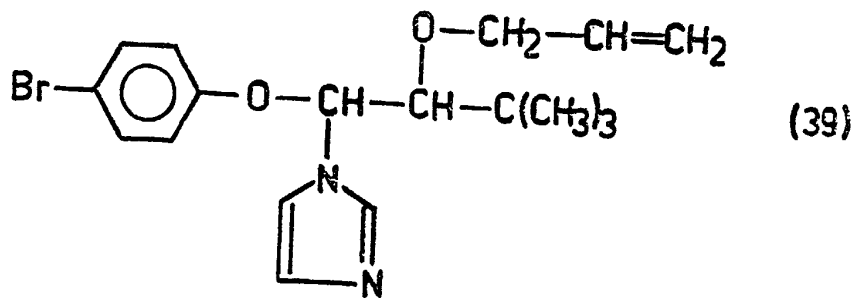
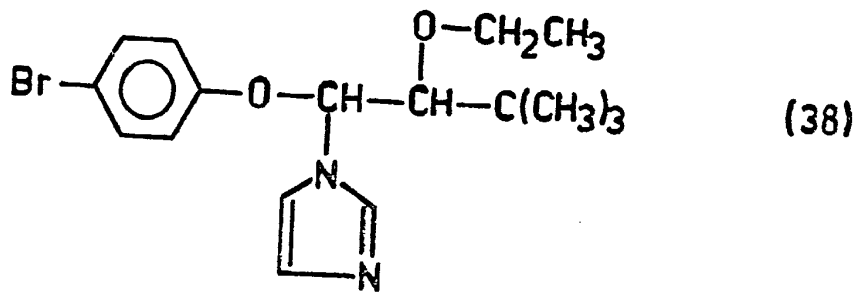




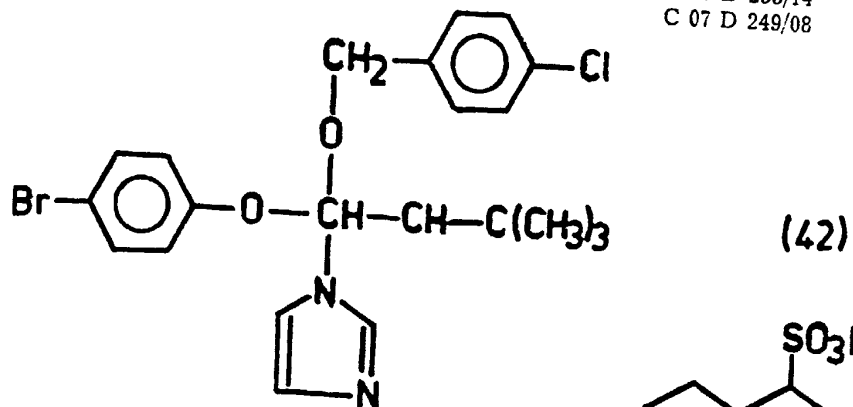
179924  
Nemzetközi osztályozás:

A 01 N 9/22  
C 07 D 233/14  
C 07 D 249/08  
A 01 N 43/50  
A 01 N 43/64  
C 07 D 233/14  
C 07 D 249/08

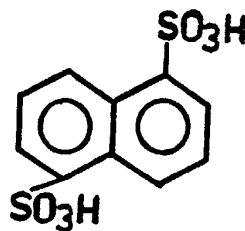


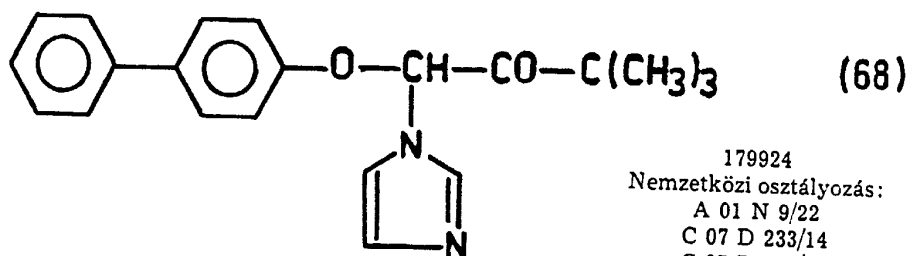
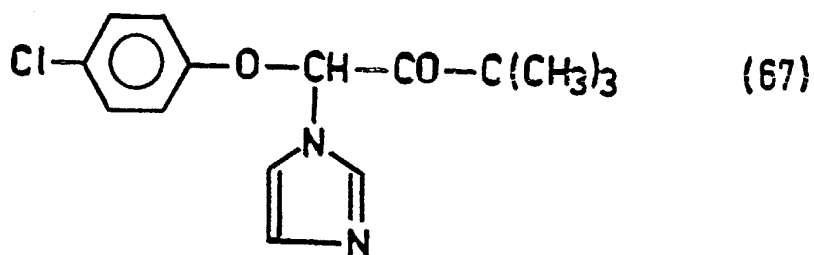
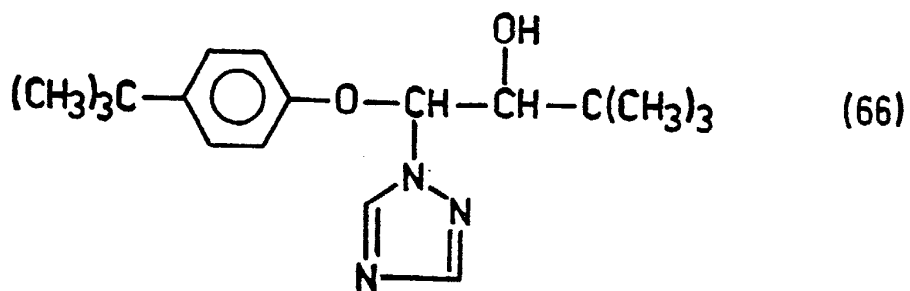
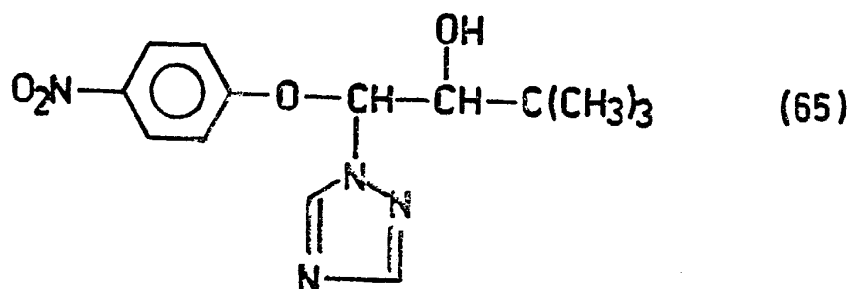


179924  
 Nemzetközi osztályozás:  
 A 01 N 9/22  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/64  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08

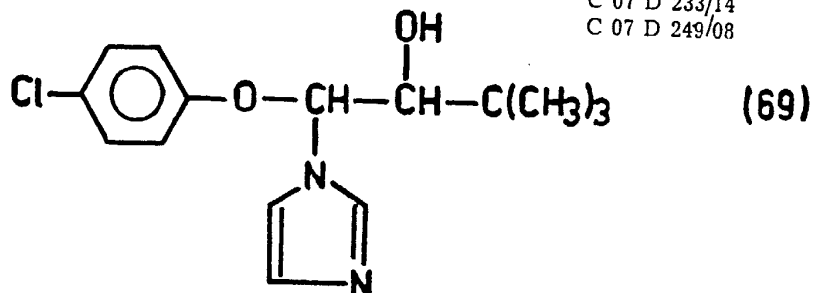


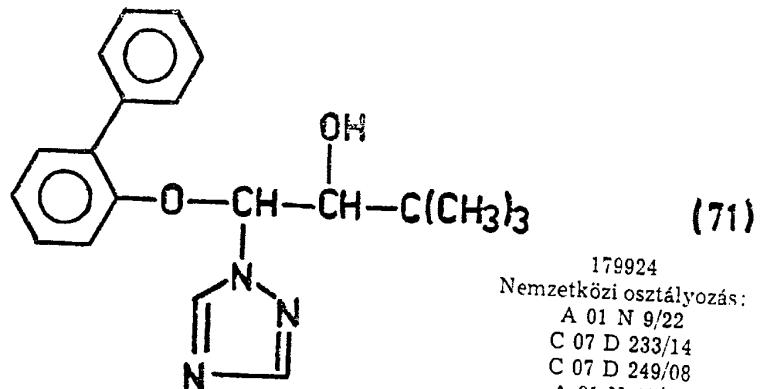
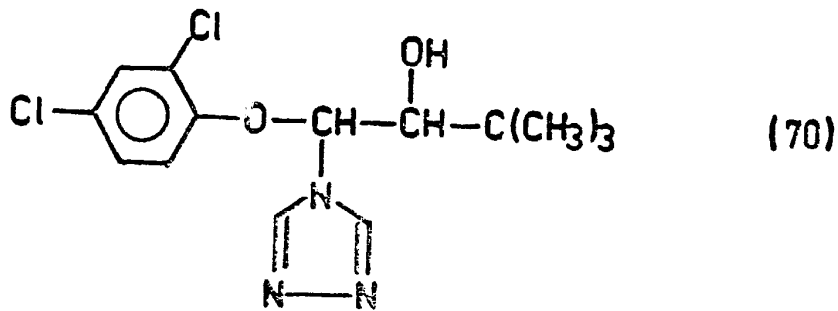
x 1/2



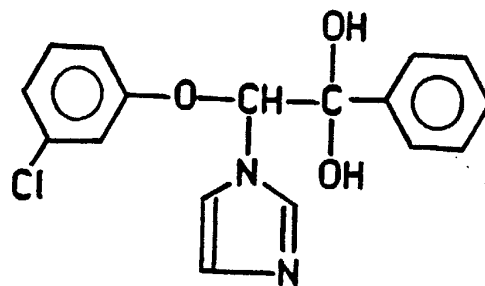
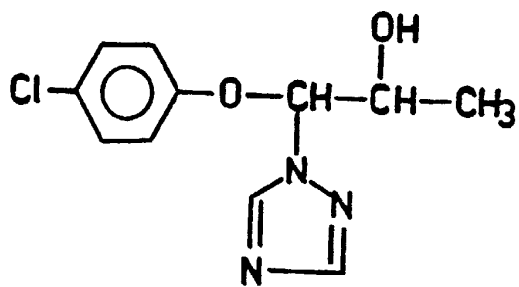
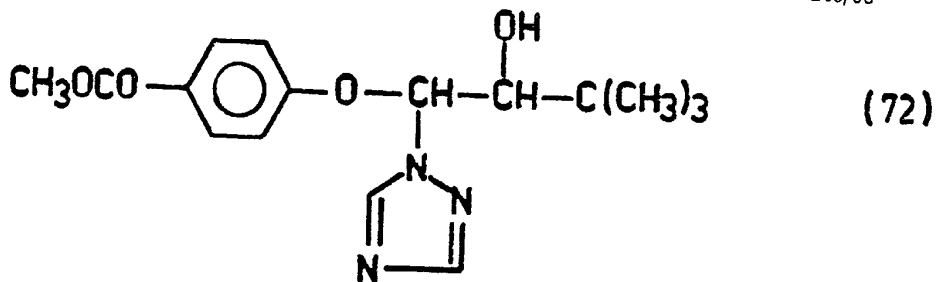


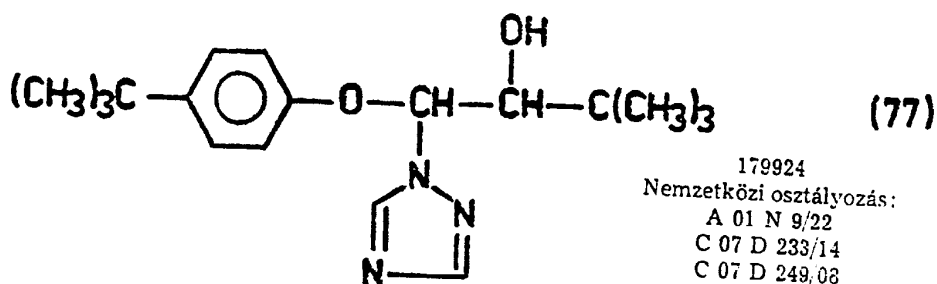
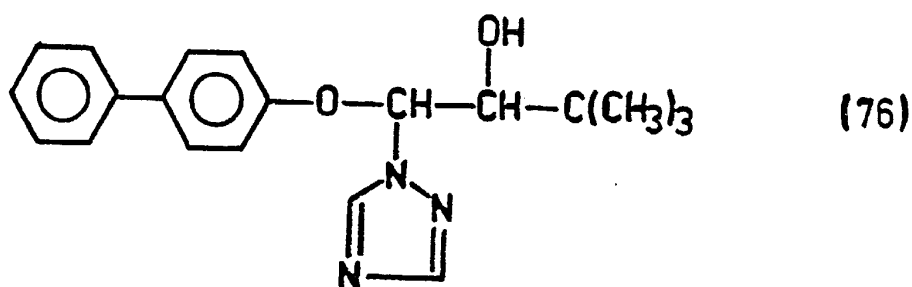
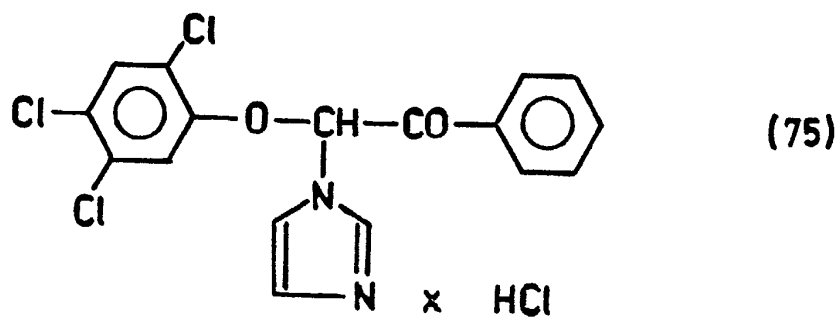
179924  
 Nemzetközi osztályozás:  
 A 01 N 9/22  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/64  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08



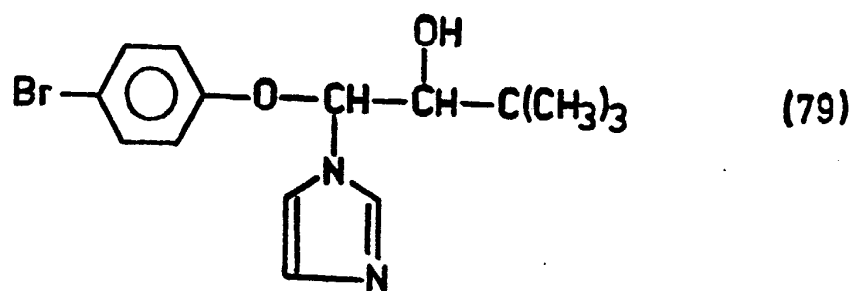
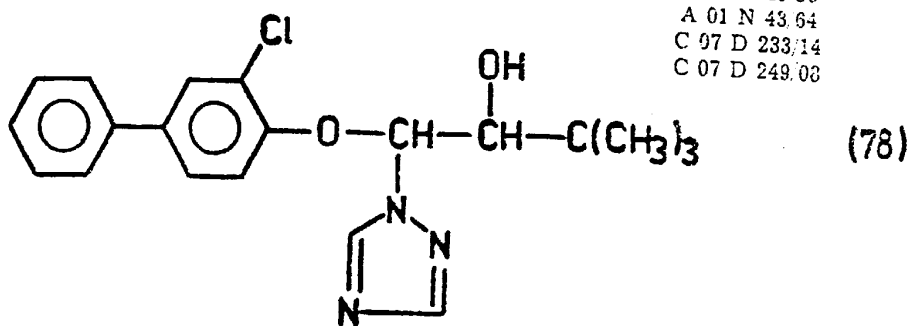


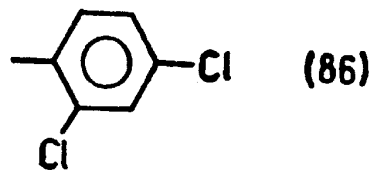
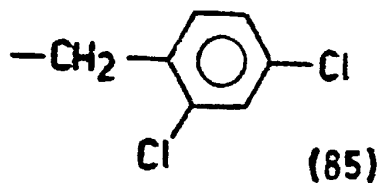
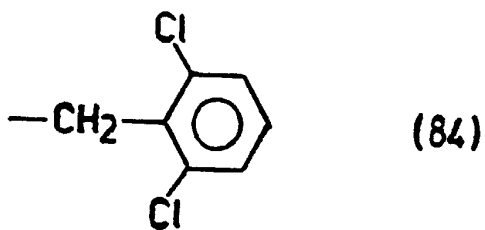
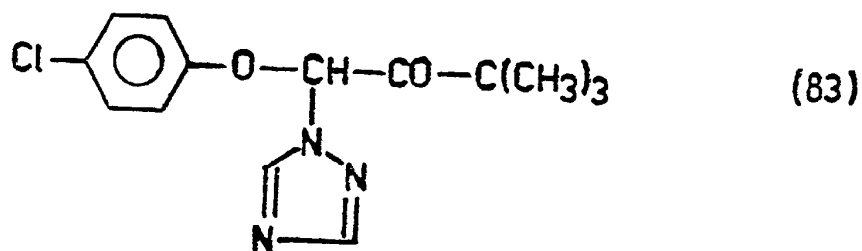
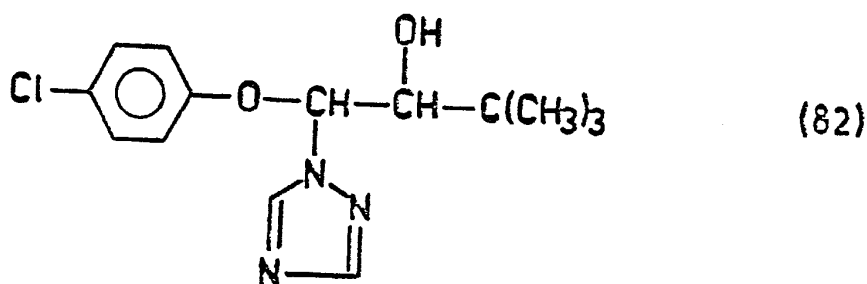
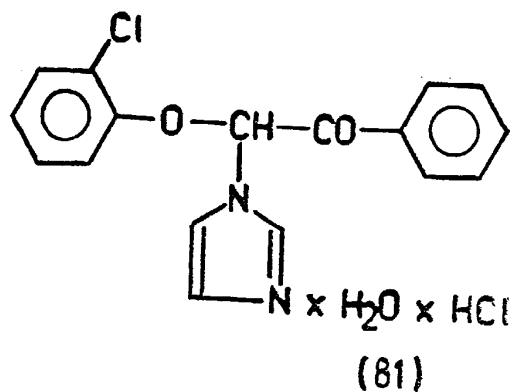
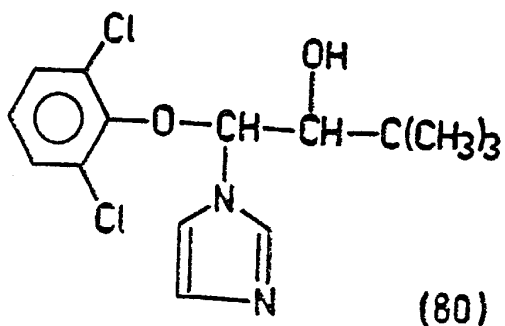
179924  
 Nemzetközi osztályozás:  
 A 01 N 9/22  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/64  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08





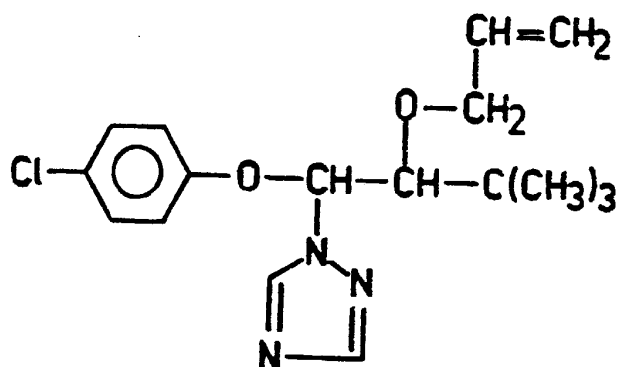
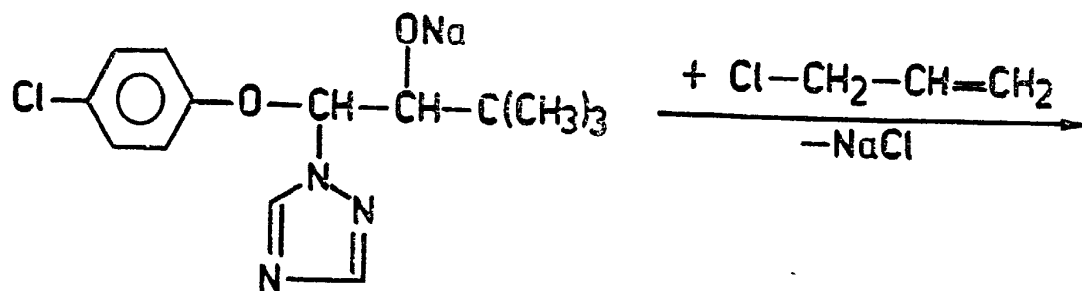
179924  
 Nemzetközi osztályozás:  
 A 01 N 9/22  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08  
 A 01 N 43 50  
 A 01 N 43 64  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08





179924  
 Nemzetközi osztályozás:  
 A 01 N 9:22  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/64  
 C 07 D 233/14  
 C 07 D 249/08

1. reakcióvázlat



179924

Nemzetközi osztályozás:

A 01 N 9/22

C 07 D 233/14

C 07 D 249/08

A 01 N 43/50

A 01 N 43/64

C 07 D 233/14

C 07 D 249/08