

(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁL MÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám

201531 B

(22) Bejelentés napja: 1988. 09. 30. (21) (5109/88)

Bejelentés elsőbbsége: (33) CH
(32) 1987. 10. 02.
(31) 3858/87-0

(41) (42) Közzététel napja: 1989. 04. 28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990. 11. 28.

(51)

NSZO₅
C07D 249/10
A01N 43/653

(72) Feltaláló(k):
dr. BÖHNER, Beat Binningen
dr. MOSER, Hans Magden, CH

(73) Szabadalmas:
Ciba-Geigy AG
Bázel, CH

(54) **HATÓANYAGKÉNT 1,5-DIFENIL-1,2,4-TRIAZOL-3-KARBONSAV-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ KÉSZÍTMÉNYEK, NÖVÉNYEK HERBICIDEK FITOTOXIKUS HATÁSÁVAL SZEMBENI VÉDELME ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAG ELŐÁLLÍTÁSÁRA**

(57) KIVONAT

A készítmény lényege, hogy herbicid-antagonista hatóanyagként 0,1–80 tömeg % mennyiségben egy (I) általános képletű 1,5- difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékot – mely képletben

R_a halogénatom vagy nitrocsoport,

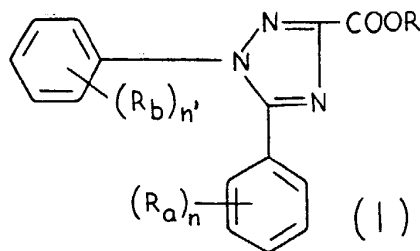
R_b halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, trifluor-metil-csoport, 1–5 szénatomos alkoxi- vagy nitrocsoport,

n értéke 0, vagy 1,

n' értéke 0, 1, 2 vagy 3 és

R hidrogénatom vagy 1–5 szénatomos alkilcsoportot jelent –

tartalmaz, 20–99,9 tömeg % inert adalékanyag, így hordozó, oldószer illetve 0,1–25 tömeg % tenzid, előnyösen 5 tömegrész Na- ligninszulfonát, 3 tömegrész Na-laurilszulfát, 5 tömegrész nagydiszperzitású kovasav, 62 tömegrész kaolin kíséretében.



A leírás terjedelme: 28 oldal, 11 ábra

HU 201531 B

A találmány tárgya hatóanyagként 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3- karbonsav-származékokat tartalmazó készítmények növények herbicidek, közelebből fenoxi-propionsav- és N-acil-anilid- származékok fitotoxikus hatásával szembeni védelmére és eljárás a hatóanyag előállítására. E vegyületek elsősorban kultúrnövények herbicid hatású fenoxi-alkán-karbonsav-észter-származékok fitotoxikus hatása elleni védelmére alkalmasak.

Különböző herbicidek, például klór-acetanilidek, N-benzoil-N- fenil-alaninok és fenoxi-alkánkarbonsavak, például fenoxi-fenoxi- és piridil-oxi-fenoxi-propionsav-származékok alkalmazása során különböző faktoroktól, például a herbicid dózistól és adagolásának formájától, a kultúrnövény fajtájától, a talaj és klimatikus viszonyoktól, például a megvilágítás időtartamától, hőmérséklettől és csapadékviszonyoktól függően a kultúrnövények bizonyos mértékben károsodnak. Különösen jelentős károsodásokat eredményez, ha bizonyos, a herbicidre rezisztens kultúrnövények betakarítása után a vetésterületen olyan más kultúrnövényfajt ültetnek, amely az adott herbicidre egyáltalán nem rezisztens, vagy rezisztenciája nem kielégítő.

Meglepő módon úgy találtuk, hogy a kultúrnövényeknek a fenti herbicidek által okozott károsodása igen jó hatásokkal kiküszöbölhető, ha a kultúrnövényeket, azok részeit vagy a növények termesztésére kijelölt vetésterületet az 1,5-difenil- 1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékok csoportjába tartozó antidotummal kezeljük. Ugyanakkor ezek a vegyületek nem befolyásolják a herbicid készítmények gyomokkal és fűvekkel szemben mutatott hatását.

Az 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékok, melyek kultúrnövények védelmére alkalmasak, a herbicid hatású fenoxi- fenoxi-, benzoxazolil-oxi-fenoxi-, benzotiazolil-oxi-fenoxi-, kinoxalil-oxi-fenoxi- és piridil-oxi-fenoxi-propionsav- származékok károsító hatásaival szemben az (I) általános képlettel jellemezhetők, mely képletben

R_a halogénatom vagy nitrocsoport,

R_b halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport, trifluor- metil-csoport, 1-5 szénatomos alkoxi- vagy nitrocsoport,

n értéke 0, vagy 1,

n' értéke 0, 1, 2 vagy 3 és

R hidrogénatom vagy 1-5 szénatomos alkilcsoportot jelent.

Ezek a vegyületek részben újak, részben ismertek. Újak a fenilmagok legalább egyikében halogénezett vegyületek, tehát az olyan (I) általános képletű vegyületek, ahol n, R, R_a és R_b az előzőekben megadottak, azzal a megkötéssel, hogy az R_a és R_b csoportok közül az egyik klór- vagy fluoratomot jelent.

Az alkilcsoportok a megadott számú szénatomot tartalmazzák; ezek a csoportok egyenes- vagy elágazó láncúak lehetnek. A leghasználatosabb csoportok például a metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, izobutil-, szek-butil-, terc-butil-, n- pentil- vagy izopentil-csoport.

Halogénatom alatt a fluor-, klór-, bróm-, jódatom, főként a fluor- és klóratom értendő.

Az (I) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4-triazol-karbonsav- származékok kiemelkedő mértékben képesek védeni a kultúrnövényeket herbicidek, például

a következő klór- acetanilidek károsító hatásával szemben: 2-klór-2', 6'-dietyl-N- (2"-n-propoxi-etyl)-acetanilid („Propaloclor”), 2-klór-6'-etyl- N-(22"-metoxi-1"-metil-etyl)acet-o-toluidid („Metolachlor”), 2-klór-2',6'-dietyl-N-(n-butoxi-metil)-acetanilid („Butachlor”), 2-klór-6'-etyl-N-(etoxi-metil)-acet-o-toluidid („Acetochlor”), 2- klór-6'-etyl-N-(2"-propoxi-1"-metil-etyl)-acet-o-toluidid, 2- klór-2',-6'-dimetil-N-(22"-metoxi-1"-metil-etyl)-acetanilid, 2- klór-2',6'-dimetil-N-(2"-metoxi-etyl)-acetanilid („Dimetachlor”), 2-klór-2',6'-dietyl-N-(pirazol-1-il-metil)- acetanilid, 2-klór-6'-etyl-N-(pirazol-1-il-metil)-acet-o- toluidid, 2-klór-6'-etyl-N-(3",5"-dimetil-pirazol-1-il-metil)- acet-o-toluidid, 2-klór-6'-etyl-N-(2"-n-butoxi-1"-metil-etyl)-acet-o-toluidid („Metazolachlor”) és 2-klór-2'-trime-til-szilil- N-(butoxi-metil)-acetanilid.

Az (I) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav- származékok a kultúrnövények (XII) általános képletű – mely képletben

R₇ hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, és

R₈ és R₉ egymástól függetlenül klór- vagy fluoratom – herbicid hatású N-benzoil-N-fenil-alanin-származékok, enantiomerjeik, különösen az N-benzoil-N-(3,4-diklór-fenil)- alanin-etyl-észter és N-benzoil-N-(3-klór-4-fluor-fenil)-alanin- metil-észter káros hatásaival szembeni védelmére is alkalmasak.

Az (I) általános képletű 1,5-difenil-3-karbonsav-származékok a kultúrnövényeket, főként a (XI) általános képletű, herbicid hatású 2-[4-(fenoxi-, piridin-2-il-oxi-, benzoxazol-2-il-oxi-, benzotiazol-2-il-oxi- vagy kinoxalin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav- észterekkel szemben védik, mely képletben

Hal halogénatom és

Z 1-5 szénatomos alkilcsoport vagy propinilcsoport.

A (XI) általános képletű vegyületekben a halogénatom fluor-, klór-, bróm- vagy jódatomot, előnyösen fluor-, klór- és brómatomot jelent.

Az (I) általános képlettel kapcsolatban a halogénatom, mint önálló szubsztituens, vagy mint más szubsztituens fluor-, klór-, bróm- vagy jódatomot jelent, melyek közül a fluor- vagy klóratom előnyös.

Az alkilcsoport a jelenlevő szénatomok számától függően a metil-, etil-, n-propil-, izopropil-csoportot, valamint az izomer butil- vagy pentilcsoportot jelenti. Az alkilcsoportok közül a kevesebb szénatomot tartalmazók előnyösebbek.

A (XI) általános képletnek megfelelő előnyös vegyületek a (XIII) és (XIV) képletűek, valamint az I. Táblázatban foglalt 2- piridiloxi-fenoxi-propionsav-származékok.

I. Táblázat
(XIa) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	T	Fizikai állandók
60	1.1 -OCH ₃	o.p. 63–64 °C
	1.2 -OC ₄ H ₉ -n	n _D ³⁵ = 1,5275
	1.4 -OC ₂ H ₅	n _D ³⁵ = 1,5359
	1.6 -O-CH ₂ -C=CH	n _D ³⁵ = 1,5492
65	1.11 -OC ₃ H ₇ -n	n _D ³⁵ = 1,5319

Vegyület száma	T	Fizikai állandók
1.12	-OCH ₇ -i	n _D ³⁵ = 1,5284
1.15	-OCH ₃ (2R)	n _D ³⁵ = 1,5359
1.19	-O-CH ₂ -C=CH (2R)	o.p 55-5 °C

Különösen kiemelkedő az 1.6 számú (XV) képletű vegyületet vagy ennek 2R-enantiomerje (1.19 számú vegyület).

A propionsavakban levő optikailag aktív szénatom miatt ezek a vegyületek mind R-, mind S-konfigurációban előfordulhatnak. Amennyiben másként nincs megadva, racém keverékről beszélünk. Az előnyös (I) általános képletű herbicidek 2R-konfigurációjúak.

Kultrúnövényekként, melyeket az (I) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsavakkal és származékaikkal, a fent említett herbicidek károsító hatásaival szemben védhetünk, főként olyanok jönnek számításba, melyek az élelmiszer- vagy textiliparban jelentősek, például cukornád és főként a köles, kukorica, rizs és más gabonafélék (búza, rozs, árpa, zab).

Az 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékok részben ismertek, részben új vegyületek. Az újak és a fent említett herbicidekkel szemben antidotumként különösen hatásosak olyan (I) általános képletű vegyületek, ahol az R_a vagy R_b szubsztituensek legalább egyike klór- vagy fluoratomot jelent, főként (Ia) általános képletűek, ahol Hal halogénatom, m értéke 0 vagy 1, és R az előzőekben megadott jelentésű. Nagyon jó antidotumoknak bizonyultak az (Ib) általános képletű vegyületek, melyek képletben R az előzőekben megadott jelentésű, főként azonban metil- vagy etilcsoport.

Az (I) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékok különböző, önmagukban ismert szintézisekkel állíthatók elő.

Előállításukat például a következő helyeken – ahol az 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékokat közbenső vagy végtermékként említik – ismertetik:

1 123 331 sz. német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás;

4 492 597 sz. egyesült államokbeli szabadalmi leírás;

200 956 sz. európai szabadalmi leírás (EP-A 200 956);

J. Chem. Soc. 1962, 575-583;

J. Chem. Soc. 1985, 103-105;

J. Chem. Soc. 79, 1955-56 (1957);

Chem. and Ind. 1960 (1086);

Synthesis 1986, 772;

J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 1955;

J. Chem. Soc. 87 (1905) 1895;

Chem. Ber. 50 (1917) 1482.

Mi az 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékokat a következőkben ismertett reakcióvázlatok szerinti szintézisekkel állítottuk elő.

Az 1. reakcióvázlattal leírt találmány szerinti eljárás során a (VII) általános képletű fenilhidrazint (VIII) általános képletű tio-oxamidsav-alkilészterrel kondenzáljuk, eközben kénhidrogén hasad le. A keletkezett (IX) általános képletű kondenzációs terméket (X) általános képletű ortobenzoészterrel,

például trietiláttal melegítve (I) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékká gyűrűzárjuk.

A 2. reakcióvázlat szerinti eljárás során a J. Chem. Soc. 87 (1905) 1958 helyen leírtakhoz hasonlóan egy anilint reagáltatunk nátriumnitrítel és sósavval és a keletkezett diazovegyülethez egy 2-klór-acetecetsav-alkilésztert adunk. A kondenzációs terméket ammóniával kezeljük és egy benzoilklóriddal 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékká gyűrűzárjuk.

Egy harmadik eljárás szerint – mely a 3. reakcióvázlattal írható le – az 1 123 331 sz. német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírásban ismertettekhez hasonlóan, először egy anilint diazotálunk nátriumnitrítel és sósavval, majd egy benzoil-amino-malonsav-dialkilésztert öntünk hozzá. A kondenzációs terméket vízleválasztó körülmények között – így például nátrium-metiláttal metanolos közegben – 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékká gyűrűzárjuk.

Egy, az (I) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékok előállítására szolgáló, a J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 1955 helyen részben ismertett általános eljárást a 4. reakcióvázlat mutat be.

Az (I) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékok előállítására szolgáló találmány szerinti eljárás azzal jellemezhető, hogy

a) valamely (VII) általános képletű fenilhidrazint – R_b és n jelentése a fenti – oldószerként egy alkoholban (VIII) általános képletű tio-oxamidsav-alkil-észterrel – R jelentése a fenti – a kénatom lehasítása mellett kondenzálunk, és a kapott (IX) általános képletű vegyületet – ahol R, R_b és n' jelentése megegyezik a fent megadottakkal – melegítés közben a (X) általános képletű orto-benzoészterrel – R_a és n jelentése a fenti, „alkil” pedig 1-5 szénatomos alkilcsoportot jelent – gyűrűzárásnak vetünk alá vagy

b) az (Ia) általános képletű vegyületek előállítására – m értéke 0 vagy 1 és R jelentése a fenti, Hal jelentése halogénatom – valamely (XVI) általános képletű anilint – Hal jelentése halogénatom, és m értéke a megadott – nátrium-nitrítel és sósavval diazotálunk és a kapott sóhoz egy (VI) általános képletű benzoil-amino-malonsav-dialkil-észterrel – ahol R, Hal, m jelentése a megadott – adagolunk és a kondenzációs terméket víz lehasítása mellett gyűrűzárjuk.

Ezeket a reakciólépéseket és ezek változatait az irodalomban, például az említett referenciákban, leírták. A kiindulási anyagok ismertek.

A kondenzációban oldószerként megfelelő alkoholok, például metanol vagy etanol, acetone és magasabb forráspontú ketonok, például metil-etil-keton, de magasabb forráspontú éterek, például a dipropil-éter, dioxán vagy tetrahydrofurán, továbbá aromás szénhidrogének, például a benzol, toluol vagy a xiloi jönnek számításba.

A reakció-hőmérséklet 0 °C 200 °C közé esik. Előnyösen azonban 0 °C és a reakcióelegy forrpontja közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A következő példákban a találmány szerinti 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékok előál-

lítását mutatjuk be. A hőmérsékleti értékeket Celsius fokokban adtuk meg.

További, a találmány szerinti, a herbicidekkel szemben védőhatással rendelkező vegyületeket a példák után következő II. Táblázatban sorolunk fel.

1. példa

1-(2-klór-4-trifluor-metil-fenil)-5-fenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-etil-észter előállítás

Az előállítás az 5. reakcióvázzal írható el.

13,3 g (0,1 mól) tio-oxamidsav-etilészter és 21,0 g (0,1 mól) 2-klór-4-trifluor-metil-fenilhidrazint 400 ml vízmentes etanolban 2 órán át forralunk visszafolytatás közben. Az eközben lehasadó kénhidrogént semlegesítése céljából nátrium-hipokloritoldaton vezetjük át. A tiszta, vörösszínű reakcióoldatot bepároljuk és a maradékot toluóllal, egy rövid, szilikagéllal töltött oszlopon tisztítjuk. Az eluátum főfrakciójának bepárlása után 21,3 g (termelés az elméletileg számított 68,8 %-a) N-(2-klór-4-metil-fenil)-N'-amino-N'-etoxi-karbonil-hidrazont nyerünk, mely 97–98 °C-on olvad. Ezt a terméket 15,6 ml (0,069 mól) ortobenzoesav-trietil-észterrel felmelegítjük. 125 °C fürdőhőmérsékletnél indul meg az etanol átdesztillálása. A reakció végén – ezt vékonyrétegekromatográfiás vizsgálattal állítjuk meg – a reakcióelegyet lehűtjük. A maradékot hexánnal eldörzsöljük és a kikristályosodó világossárga terméket szűrjük. Így 22,4 g (termelés az elméletileg számított 82,7 %-a) 1-(2-klór-4-trifluor-metil-fenil)-5-fenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-etil-észter nyerünk, mely 107–108 °C-on olvad.

2. példa

1-(3-klór-fenil)-5-(2-fluor-fenil)-1,2,4-triazol-3-karbonsav-etil-észter előállítás

Az előállítás a 6. reakcióvázzal írható le.

25,5 g (0,2 mól) 3-klór-anilin 80 ml víz és 65 ml tömény sósav elegyével készített szuszpenziójához 0 °C-on 14,0 g (0,202 mól) nátriumnitrit 80 ml vízzel készített oldatát csepegtetjük. 15 percen át tartó keverés után a habos barna oldatot 33,1 g (0,201 mól) 2-klór-acetetsav-etil-észter és 90 g nátriumacetát 160 ml víz és 200 ml etanol elegyével készített keverékéhez öntjük. Ezután három órán át keverjük 10 °C-on. Egy liter víz hozzáadása után vörös olajos anyag válik le, melyet etilacetáttal extrahálunk. Az extraktumot magnéziumsulfát felett szárítjuk és bepároljuk, így kvantitatív termeléssel narancsvörös kristályos anyagot nyerünk, melyet 320 ml tetrahidrofu-

ránban oldunk; az oldathoz 35 g (0,625 mól) 25 %-os vizes ammóniumoldatot csepegtetünk, majd két órán át keverjük 15–20 °C-on. A reakció végét vékonyrétegekromatográfiás vizsgálattal állapítjuk meg. Ezután egy liter vizet adunk hozzá és a kiváló olajos anyagot etilacetáttal extraháljuk. Az extraktumot szárítjuk és bepároljuk, így 40,7 g (termelés az elméletileg számított 84,4 %-a) közbelső terméket nyerünk. Ennek 4,8 g-ját (0,02 mól) 30 ml toluolban oldjuk és 2,5 ml (0,021 mól) 2-fluor-benzoil-kloridot adunk hozzá. A tiszta, barna reakcióoldatot melegítjük víz és sósav kiválásáig, majd az oldószert ledesztilláljuk. A maradékot egy rövid, szilikagéllal töltött oszlopon kromatografálva tisztítjuk, és éter-hexán elegyből átkristályosítjuk. Így 3,6 g (termelés az elméletileg számított 52,2 %-a) 1-(3-klór-fenil)-5-(2-fluor-fenil)-1,2,4-triazol-3-karbonsav-etil-észter nyerünk, fehér-beige színű, kristályos anyag alakjában. A termék 77–78 °C-on olvad.

3. példa

1-(4-klór-fenil)-5-fenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-metil-észter előállítás

Az előállítás a 7. reakcióvázzal írható el.

6,4 g (0,05 mól) 4-klór-anilin 50 ml jégceget és 12,5 ml tömény sósav elegyével készített oldatát 0 °C-ra hűtjük le és 3,5 g (0,0507 mól) nátriumnitrit 6,5 ml vízzel készített oldatát csepegtetjük hozzá. A reakcióelegyet -10 °C-ra hűtjük le és 11,7 g (0,0466 mól) benzoil-amino-malonsav-dimetilészter 120 ml acetonnal készített oldatát csepegtetjük hozzá. Ezután 70,2 g (0,509 mól) kálium-karbonát 70 ml vízzel készített oldatát csepegtetjük a reakcióelegyhez és még egy fél órán át keverjük 0–5 °C. Ezt követően etilacetátot adunk hozzá. A szerves fázist elválasztjuk, vízzel mossuk, nátriumsulfát felett szárítjuk és bepároljuk. Így kvantitatív termeléssel nyerünk egy közbelső terméket vörös színű olajos anyag alakjában, melyből 9,75 g-ot (0,025 mól) 50 ml metanolban oldunk és 0,7 g (0,004 mól) 30 %-os metanolos nátrium-metilát oldatot adunk hozzá. A reakcióelegyet egy éjszakán át hagyjuk állni szobahőmérsékleten, eközben a termék kikristályosodik. Szűrés és kevés metanollal történő mosás után 3,4 g (termelés az elméletileg számított 43,6 %-a) 1-(4-klór-fenil)-5-fenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-metil-észter nyerünk, mely 136–137 °C-on olvad.

Az előző példákban leírtakhoz hasonlóan állítjuk elő a következő (I) általános képletű vegyületeket.

II. Táblázat
(I) általános képletű vegyületek

Vegyület száma	(R _b) n'	(R _a) n	R	Fizikai állandók
2.001	3-Cl	–	CH ₃	o.p. 127–129 °C
2.002	2-Cl, 4-CF ₃	–	C ₂ H ₅	o.p. 107–108 °C
2.003	–	–	C ₂ H ₅	o.p. 163 °C
2.004	4-Cl	–	C ₂ H ₅	o.p. 130–131 °C
2.005	2-Cl, 4-Cl	–	C ₂ H ₅	o.p. 103–104 °C
2.006	2-F,4-Cl,5-OCH(CH ₃) ₂	–	C ₂ H ₅	o.p. 131–132 °C
2.007	3-Cl	4-Cl	CH ₃	o.p. 113–114 °C

Vegyület száma	(R _b) n'	(R _a) n	R	Fizikai állandók
2.008	3-CH ₃	2-Cl	CH ₃	olaj
2.009	3-CH ₃	2-F	CH ₃	o.p. 79–80 °C
2.010	2-Cl	2-Cl	CH ₃	o.p. 146–147 °C
2.011	4-Cl	–	CH ₃	o.p. 136–137 °C
2.012	–	2-Cl	C ₂ H ₅	o.p. 132–134 °C
2.013	2-Cl	–	C ₂ H ₅	o.p. 121–122 °C
2.014	2-NO ₂	–	C ₂ H ₅	o.p. 148–149 °C
2.015	2-CH ₃	–	C ₂ H ₅	o.p. 114–115 °C
2.016	3-Cl	2-F	C ₂ H ₅	o.p. 77–78 °C
2.017	–	2-F	C ₂ H ₅	o.p. 93–94 °C
2.018	–	2-Cl	C ₂ H ₅	n _D ²² = 1,5088
2.019	2-Cl, 5-CF ₃	–	C ₂ H ₅	o.p. 157–158 °C
2.020	2-CH ₃ , 4-Cl	–	C ₂ H ₅	o.p. 109–110 °C
2.021	2-F, 5-CF ₃	–	C ₂ H ₅	o.p. 151–152 °C
2.022	2-Cl	–	CH ₃	o.p. 104–106 °C
2.023	–	–	CH ₃	o.p. 160–162 °C
2.024	2-Cl, 4-CF ₃	–	CH ₃	
2.025	2-Cl, 4-CF ₃	–	C ₃ H _{7-n}	
2.026	2-Cl, 4-CF ₃	–	CH ₂ CH=CH ₂	
2.027	2-Cl, 4-CF ₃	–	CH ₂ C=CH	
2.028	2-Cl	2-Cl	C ₂ H ₅	
2.029	2-Cl	2-Cl	CH(CH ₃) ₂	
2.030	2-Cl	2-Cl	C ₄ H _{9-n}	
2.031	2-Cl	2-Cl	CH ₂ C=CH	
2.032	3-Cl	2-F	CH ₃	
2.033	3-Cl	2-F	C ₅ H _{11-n}	
2.034	2-Cl	2-F	CH ₃	o.p. 84–87 °C
2.035	–	2-F	C ₃ H _{7-n}	
2.036	–	2-F	CH ₂ CH=CH ₂	
2.037	–	2-F	CH ₂ COOCH ₃	
2.038	–	2-F	C ₂ H ₄ OCH ₃	
2.039	–	2-Cl	CH ₃	
2.040	–	2-Cl	C ₃ H _{7-n}	
2.041	–	2-Cl	benzil	
2.042	–	2-Cl	4-metoxi-fenil	
2.043	2-Cl	–	C ₄ H _{9-n}	
2.044	2-Cl	–	C ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	
2.045	2-Cl	–	C ₃ H ₆ Cl	
2.046	2-Cl	–	C ₂ H ₄ SCH ₃	
2.047	2-Cl	–	CH ₂ COOC ₂ H ₅	
2.048	2-Cl	–	2-klór-benzil	
2.049	2-CH ₃	–	CH ₃	o.p. 138 °C
2.050	3-CH ₃	–	CH ₃	o.p. 159 °C
2.051	4-CH ₃	–	CH ₃	o.p. 152 °C
2.052	4-Br	–	CH ₃	o.p. 168 °C
2.053	4-OCH ₃	–	CH ₃	o.p. 153 °C
2.054	–	–	H	o.p. 177–178 °C
2.055	–	–	CH ₃	o.p. 158–159 °C
2.056	2-CH ₃	–	H	o.p. 171–172 °C
2.057	3-CH ₃	–	H	o.p. 183–184 °C
2.058	4-CH ₃	–	H	o.p. 177–178 °C
2.059	–	2-F	CH ₃	
2.060	4-OCH ₃	–	H	o.p. 176–177 °C
2.061	4-Br	–	H	o.p. 179–180 °C
2.062	–	4-Br	CH ₃	o.p. 157–159 °C
2.063	–	–	C ₂ H ₅	o.p. 176 °C
2.064	3-CH ₃	–	C ₂ H ₅	
2.065	–	4-NO ₂	CH ₃	o.p. 116–118 °C
2.066	4-NO ₂	–	CH ₃	o.p. 179–181 °C

A találmány szerinti 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav- származékok antidotumként alkalmazható herbicidekkel, így klór- acetanilidekkel, N-benzoil-N-fenil-anilin-származékokkal vagy 2- [4-(fenoxi, piri-

din-2-il-oxi, 4-benzoxazol-2-il-oxi, 4- benzotiazol-2-il-oxi)-fenoxil]-propionsav-észterekkel keverve gyomok

irtására haszonnövények vetésterületén.
A fentiekben és a továbbiakban gyomnövény alatt mind az egyszikű, mind a kétszikű gyomok értendők.
Kultúrnövényként vagy ezen növények részeiként például az előzőekben megadott fajok jönnek számításba. Vetésterületként a már a kultúrnövényekkel benőtt vagy ezen kultúrnövények vetőanyagával bevetett talajfelületek, továbbá az ezen kultúrnövények termesztésére kijelölt talajrészek egyaránt értendők.

Az (I) általános képletű találmány szerinti ellenszert vagy antidotumot az alkalmazás céljától függően felhasználhatjuk a kultúrnövények vetőanyagának előkezelésére (a magok vagy a dugványok csávázására) vagy vetés előtt vagy azt követően a talajba keverhetjük. Az (I) általános képletű vegyületeket alkalmazhatjuk önmagukban vagy a herbicid készítménnyel együtt, a növények kikelése előtt vagy azt követően egyaránt. A növényeknek vagy vetőanyagának az antidotummal végzett kezelését ilymódon attól függetlenül tudjuk elvégezni, hogy mikor adagoljuk a fitotoxikus vegyszert. A növények kezelését végezhetjük azonban úgy is, hogy a fitotoxikus vegyszert és az ellenszert egyidőben (tank- keverékként) hordjuk fel. Kikelés előtti kezelés alatt nemcsak a vetésterületnek a növények vetése előtti kezelését (ppi = pre plant incorporation), hanem a már bevetett, azonban növényekkel még nem benőtt vetésterület kezelését is értjük.

A herbicid és az alkalmazható antidotum mennyiségének egymáshoz viszonyított aránya alapvetően az alkalmazás formájától függ. A vetésterület kezelése esetén, mely történhet a herbicid és antidotum kombinációjával, tank-keverék felhasználásával vagy az antidotum és herbicid külön-külön történő felvitelével, az antidotumot a herbicidhez viszonyítva 1:100–10:1, előnyösen 1:20–1:1 és főleg 1:1 arányban alkalmazzuk. Ezzel szemben magcsávázásnál lényegesen kisebb mennyiségű antidotumot alkalmazunk a herbicidnek hektáronként történő alkalmazott mennyiségéhez viszonyítva.

Általában a vetésterület kezelésére az antidotumot hektáronként 0,01–1,0 kg, előnyösen 0,01–0,1 kg mennyiségben adagoljuk.

Magcsávázás esetén általában az antidotumot 1 kg magra számítva 0,01–10 g, előnyösen 0,05–2 g mennyiségben alkalmazzuk. Amennyiben az antidotumot folyékony formában alkalmazzuk, a vetés előtt, az úgynevezett „magduzzasztásos” eljárás szerint, úgy célszerűen olyan antidotumoldatokat használunk, melyek a hatóanyagot 1–10.000, előnyösen 100–1000 ppm mennyiségben tartalmazzák.

A fenti adagolások céljára az (I) általános képletű antidotumokat vagy az (I) általános képletű antidotumok és az antagonizálendő herbicid hatóanyagok kombinációit célszerűen a mezőgazdasági készítmények formálási technikájában általánosan alkalmazott segédanyagokkal együtt alkalmazzuk és ezért például emulzió- koncentrátum, kenhető paszta, közvetlenül permetezhető vagy hígítható oldat, híg emulzió, permetezőpor, oldható por, porozószer, granulátum alakra

vagy például polimer anyagokba kapszulázott formára dolgozzuk fel, önmagukban ismert módszerekkel. Az alkalmazási módszert, például permetezést, ködösítést, porozást, kenést, szórást vagy öntözést mindenkor az alkalmazandó szertől, az elérni kívánt céltől és az adott körülményektől függően választjuk meg.

A készítményeket, azaz az (I) általános képletű antidotumot vagy az (I) általános képletű antidotum és az antagonizálendő herbicid kombinációját és adott esetben egy szilárd vagy folyékony adalékanyagot tartalmazó készítményt illetve keveréket önmagukban ismert módszerekkel állítjuk elő, például oly módon, hogy a hatóanyagokat töltőanyagokkal, például oldószerekkel, szilárd hordozóanyagokkal és adott esetben felületaktív vegyületekkel (tenzidekkel) alaposan összekeverjük és/vagy eldörzsöljük.

Oldószerekként számításba jönnek: aromás szénhidrogének, előnyösek a 8–12 szénatomos frakciók, például a xilolegyek vagy a szubsztituált naftalinok, ftálsavészterek, például a dibutil- vagy a dioktil-ftalát, alifás szénhidrogének, például a ciklohexán vagy paraffinok, alkoholok és glikolok, valamint ezek éterei és észterei, például etanol, etilenglikol, etilenglikol-mono-metil- vagy - etiléter, ketonok, például a ciklohexanon, erősen poláros oldószerek, például az N-metil-2-pirrolidon, dimetil-szulfoxid vagy dimetil-formamid, valamint adott esetben epoxidált növényi olajok, például az epoxidált kókuszdióolaj vagy szójaolaj vagy a víz.

Szilárd hordozóanyagokként, például porozószer és diszpergálható porok előállításánál, általában természetes kőzetliszteket, például kalcitot, talkumot, kaolint, montmorillonitot vagy attapulgitot használunk. A fizikai tulajdonságok javítása céljára erősen diszpergált kovasavat vagy erősen diszpergált szívóképes polimerizátumokat is alkalmazhatunk adalék-ként. Szemcsés, adszorptív tulajdonságú granulátum hordozókként a porózus típusúak, például a habkő, téglatörmelék, szepiolit vagy bentonit, nem szorptív tulajdonságú hordozóanyagokként például a homok vagy a kalcit említendők. Ezenkívül nagyszámú, szervesen vagy szerves előre aprított anyag, például főként a dolomit vagy aprított növényi maradványok használhatók.

Felületaktív anyagokként a formálendő (I) általános képletű hatóanyagtól és adott esetben az antagonizálendő herbicidtől függően is, nemionos kation- és/vagy anionaktív, jó emulgeáló, diszpergáló és nedvesítő tulajdonságokkal rendelkező tenzidek jönnek számításba. Tenzidek alatt értendők a tenzidegyek is.

Megfelelő anionos tenzidek az úgynevezett vízzoldható szappanok, például a vízzoldható, szintetikus felületaktív vegyületek.

Szappanonként a nagyobb szénatomszámú zsírsavak alkálifém-, alkáli földfém- vagy adott esetben szubsztituált ammónium sói, például az olaj vagy sztearinsav nátrium- vagy káliumsói, vagy a természetes zsírsavelegek – melyek például a kókuszdió- vagy faggyúolajból nyerhetők ki – megfelelő sói említendők. Meg kell említeni a zsírsav-metil-taurin-sókat is.

Az úgynevezett szintetikus tenzideket, főként a zsírszulfonátokat, zsírszulfátokat, szulfonált benzimidazol- származékokat vagy alkil-aril-szulfonátokat azonban gyakrabban használjuk.

A zsírszulfonátok vagy -sulfátok általában alkálifém-, alkáliföldfém- vagy adott esetben szubsztituált ammónium sók alakjában vannak jelen és egy 8–22 szénatomos alkilcsoportot – ahol az alkil elnevezés az acilcsoport alkilrészére is vonatkozik – tartalmaz, ilyenek például a lignin-szulfonsav, a dodecil-szulfonsav vagy a természetes zsírsavakból előállított zsíralkohol-szulfát elegyek nátrium- vagy kalciumsói. Ide tartoznak a zsíralkohol-etiléndioxid-adduktok szulfonsavai és szulfonsav észterei is. A szulfonált benzimidazol-származékok előnyösen két szulfonsavcsoportot és egy 8–22 szénatomos zsírsavcsoportot tartalmaznak. Alkil-aril-szulfonátok például a dodecil-benzol-szulfonsav, a dibutil-naftalin-szulfonsav vagy egy naftalin-szulfonsav-formaldehid-kondenzációs termék nátrium-, kalcium- vagy trietanol-ammóniumsói.

Számításba jönnek továbbá megfelelő foszfátok, például egy p- nonil-fenol-(4–14)-etilén-oxid-addukt foszforsav-észterének sói vagy foszfolipidek is.

Nemionos tenzidekként zsírsavak és alkilfenolok poli(glikol-éter)-származékai jönnek számításba, melyek 3–30 glikol-éter-csoportot és az alifás szénhidrogén-csoportban 8–20 és az alkil-fenol-csoport alkilrészében 6–18 szénatomot tartalmazhatnak.

További megfelelő nemionos tenzidek a vízzoldható, 20–250 etilén-glikol-étercsoportot és 10–100 propilén-glikol-étercsoportot tartalmazó poli(etilén-oxi)-poli(propilén-glikol)-, poli(etilén-oxid)-etilén-diamino-poli(propilén-glikol)- és poli(etilén-oxid)-alkil-poli(propilén-glikol)-adduktok, ahol az alkil-lánc 1–10 szénatomos. Az említett vegyületek propilén-glikol egységként általában 1–5 etilén-glikol-egységet tartalmaznak.

Nemionos tenzidekként például a nonil-fenol-poli(etoxi-etanol)-ok, ricinusolaj-poli(glikol-éter)-ek, polipropilén-poli(etilén-oxid)-adduktok, a tributil-fenoxi-poli(etoxi-etanol), poli(etilén-glikol) és oktil-fenoxi-poli(etoxi-etanol)említendők.

Számításba jönnek továbbá a poli(oxi-etilén)-szorbitán zsírsavészterei is, ilyen például a poli(oxi-etilén)-szorbitán-trioleát.

Kationos tenzidekként mindenképp a kvaterner ammóniumsók említendők, melyek N-szubsztituensként legalább egy, 8–22 szénatomos alkilcsoportot és további szubsztituensként rövidszénláncú, adott esetben halogénezett alkil-, benzil- vagy rövidszénláncú hidroxil-alkil-csoportokat tartalmaznak. A sók előnyösen halogenidek, metil-szulfátok vagy etil-szulfátok, ilyen például a sztearil-trimetil-ammónium-klorid vagy a benzil-di-(2-klór-etil)-etil-ammónium-bromid.

Formálási technikában használatos tenzideket többek között a következő publikációban ismertetnek:

„Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual”, MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981; Stache, H.: „Tensid Taschenbuch”, Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981.

Az agrokémiai készítmények általában 0,1–99 tömegszázalék főként 0,1–80 tömegszázalék (I) általános képletű hatóanyagot vagy antidotum/herbicidek keverékét, 20–99,9 tömegszázalék, főként 5–99,8 tömegszázalék szilárd vagy folyékony adalékanyagot és ezen belül 0–25 tömegszázalék, főként 0,1–25 tömegszázalék tenzidet tartalmaznak.

Míg a kereskedelemben inkább a tömény szerek előnyösek, a végső felhasználó általában hígított szert alkalmaz.

A szerek további adalékanyagokat, például stabilizátorokat, habzásgátlókat, viszkozitás-szabályozókat, kötőanyagokat, tartósítóanyagokat, valamint tápanyagokat vagy speciális hatás elérése érdekében más hatóanyagokat is tartalmazhatnak.

Az (I) általános képletű vegyületeket vagy az azokat tartalmazó szereket kultúrművényeknek herbicidek károsító hatásával szembeni védelmére, például a következőkben ismertetett módszerek és technikák szerinti használhatjuk.

i) Magcsávázás

a) A magok csávázása az (I) általános képletű hatóanyag nedvesíthető por alakra feldolgozott formájával oly módon, hogy a magokat a készítménnyel edényben addig rázatjuk, míg az egyenletesen oszlik el a magok felületén (száraz csávázás). Erre a célra kb. 1–500 g (I) általános képletű hatóanyagot (4 g-tól 2 kg nedvesíthető port) használunk 100 g vetőanyagra számítva.

b) A magok csávázása az (I) általános képletű hatóanyag emulziókoncentrátum formájával a fenti a) módszer szerint (nedves csávázás).

c) A vetőanyag csávázása oly módon, hogy azt 1–72 órán át az (I) általános képletű hatóanyagot 50–3200 ppm koncentrációban tartalmazó csávázólebe mártjuk, majd adott esetben a magokat szárítjuk (áztatásos csávázás).

A vetőanyag csávázása vagy a kicsirázott magoncok kezelése természetesen az adagolás előnyös módszere, mivel a hatóanyag-kezelés kizárólag a haszonnövényre irányul. Erre a célra általában 1–500 g, előnyösen 5–250 g antidotumot alkalmazunk 100 kg vetőanyagra számítva, ugyanakkor azonban a módszertől függően, mely egyben lehetővé teszi más hatóanyagok vagy mikrotápanyagok adagolását is, a megadott koncentrációhatároktól lefelé vagy felfelé is elétérhetünk (ismétléses csávázás).

ii) Tank-keverékként történő alkalmazás

Ilyen célra az antidotum és herbicidek elegyének folyékony formáját alkalmazzuk (az antidotum és herbicidek tömegaránya 10:1–1:100), melynek során a herbicidek alkalmazott mennyisége 0,01–1,0 kg/ha. Az ilyen tank-keverékeket a vetés előtt vagy vetés után alkalmazhatjuk.

iii) Barázdába történő bevitel

Az antidotumot emulziókoncentrátumként, permetezőporként vagy granulátumként a nyitott, beültetett barázdába adagoljuk, majd a barázdába borítását követően a vetésterületet szokásos módon a herbicidekkel kikelés előtti eljárás szerinti kezeljük.

iv) Szabályozott hatóanyagleadás

Az (I) általános képletű hatóanyag oldata formájában ásványi granulátumhordozóra vagy polimerizált granulátumra (karbamid-formaldehid) hordjuk fel és szárítjuk. Adott esetben bevonatot is felhordhatunk, (borított granulátum), mely lehetővé teszi, hogy a hatóanyagleadás meghatározott időtartam alatt történjen.

Formálási példák folyékony (I) általános képletű hatóanyagok vagy ezeknek herbicidekkel alkotott elegyei esetén

(% = tömegszázalék)

1. Emulziókoncentrátum

	a	b	c
II. táblázat szerinti bármelyik hatóanyag vagy annak az 1.1. sz. herbiciddel alkotott 1:1 tömegarányú keveréke kalcium-dodecil-	25 %	40 %	50 %
-benzolszulfonát	5 %	8 %	6 %
ricinusolaj-poli(etilén-glikol-éter) (36 mól etilénoxid)	5 %	-	-
tributil-fenol-poli(etilén-glikol-éter) (30 mól etilénoxid)	-	12 %	4 %
ciklohexanon	-	15 %	20 %
xilolegy	65 %	25 %	20 %

Az ilyen koncentrátumokból vízzel történő hígítással bármely kívánt koncentrációjú emulzió előállítható.

2. Oldatok

	a	b	c	d
A II. táblázat szerinti bármelyik hatóanyag vagy annak az 1.1. sz. herbiciddel alkotott 1:5 tömegarányú keveréke	80 %	10 %	5 %	95 %
etilénglikol-monometil-éter	20 %	-	-	-
poli(etilén-glikol) mt=400	-	70 %	-	-
N-metil-2-pirrolidon	-	20 %	-	-
epoxidált kókuszolaj	-	-	1 %	5 %
benzin (forrásponttartomány 160–190 °C)	-	-	94 %	-

Az oldatok alkalmasak a legkisebb cseppekben történő adagolásra is.

3. Granulátumok

	a	b
A II. táblázat szerinti bármelyik hatóanyag vagy annak az 1.1. sz. herbiciddel alkotott 1:9 tömegarányú keveréke kaolin	5 %	10 %
nagydiszperzitású kovasav	94 %	-
attapulgit	1 %	-
	-	90 %

A hatóanyagot metilén-kloridban oldjuk, a hordozóra permetezzük, majd az oldószert vákuumban lepároljuk.

4. Porozószer

	a	b
A II. táblázat szerinti bármelyik hatóanyag vagy annak az 1.1.sz. herbiciddel alkotott 1:1 tömegarányú keveréke nagydiszperzitású kovasav	2 %	5 %
talkum	1 %	5 %
kaolin	97 %	-
	-	90 %

8

A hordozóanyagoknak a hatóanyaggal történő alapos elkeverésével felhasználásra kész porozószer állítunk elő.

Formálási példák szilárd (I) általános képletű hatóanyagok esetén (% = tömegszázalék)

5. Permetezőpor

	a	b	c
A II. táblázat szerinti bármelyik hatóanyag vagy annak az 1.1. sz. herbiciddel alkotott 1:10 tömegarányú keveréke	25 %	50 %	75 %
nátrium-lignin-szulfonát	5 %	5 %	-
nátrium-lauril-szulfát	3 %	-	5 %
nátrium-diizobutil-naftalin-szulfonát	-	6 %	10 %
oktil-fenol-poli(etilén-glikol-éter) (7–8 mól etilénoxid)	-	2 %	-
nagydiszperzitású kovasav	5 %	10 %	10 %
kaolin	62 %	27 %	-

A hatóanyagot az adalékanyagokkal jól elkeverjük és megfelelő malomban eldörzsöljük. Ily módon permetezőport kapunk, mely vízzel kívánt koncentrációjú szuszpenzióvá hígítható.

6. Emulziókoncentrátum

	a	b	c
A II. táblázat szerinti bármelyik hatóanyag vagy annak 1.1.sz. herbicidekkel alkotott 1:2 tömegarányú keveréke			10 %
oktil-fenol-poli(etilén-glikol)éter (4–5 mól etiléndioxid)			3 %
kalcium-dodecil-benzolszulfonát			3 %
ricinusolaj-poliglikoléter (35 mól etilénoxid)			4 %
ciklohexanon			30 %
xilolegy			50 %

A fenti koncentrátumból vízzel történő hígítással bármely kívánt koncentrációjú emulzió előállítható.

7. Porozószer

	a	b
A II. táblázat szerinti bármelyik hatóanyag vagy annak az 1.1. sz. herbiciddel alkotott 1:5 tömegarányú keveréke	5 %	8 %
talkum	95 %	-
kaolin	-	92 %

Felhasználásra kész porozószer kapunk, ha a hatóanyagot a hordozóanyagokkal összekeverjük és megfelelő malomban eldörzsöljük.

55 8. Extrudált granulátum

	a	b
A II. táblázat szerinti bármelyik hatóanyag vagy annak az 1.1 sz. alkotott 1:3 tömegarányú keveréke		10 %
nátrium-lignin-szulfonát		2 %
60 kaboxi-metil-cellulóz		1 %
kaolin		87 %

A hatóanyagot az adalékanyagokkal összekeverjük, eldörzsöljük és vízzel megnedvesítjük. Az elegyet extrudáljuk, majd levegőáramban szárítjuk.

9. Borított granulátum

A II. táblázat szerinti hatóanyag vagy annak az 1.1. sz. herbiciddel alkotott 1:8 tömegarányú keveréke 3 %
 poli(etilén-glikol) (mt=200) 3 %
 kaolin 94 %

A finoman eldörzsölt hatóanyagot keverőberendezésben egyenletesen felhordjuk a poli(etilén-glikol)-lal megnedvesített kaolinra. Ily módon pormentes borított granulátumot kapunk.

10. Szuszpenziókoncentrátum

A II. táblázat szerinti bármelyik hatóanyag vagy annak az 1.1. sz. herbiciddel alkotott 1:10 tömegarányú keveréke 40 %
 etilén-glikol 10 %
 nonil-fenol-poli(etilén-glikol-éter) (15 mól etilén-oxid) 6 %
 nátrium-lignin-szulfonát 10 %
 karboxi-metil-cellulóz 1 %
 37 %-os vizes formaldehid oldat 0,2 %
 szilikonolaj (75 %-os vizes emulzió) 0,8 %
 víz 32 %

A finoman eldörzsölt hatóanyagot az adaklékanyagokkal alaposan összekeverjük. Ily módon szuszpenziókoncentrátumot kapunk, melyből vízzel történő hígítással bármely kívánt koncentrációjú szuszpenzió előállítható.

Biológiai példák

Az alábbi példákban bemutatjuk az (I) általános képletű vegyületeknek kultúrnövények erős herbicidek fitotoxikus hatásával szembeni védőhatását. A kísérletek leírása során az (I) általános képletű vegyületeket antidotumként nevezzük.

Az antidotum védőhatásának megállapítására a növények károsodását lineáris kilenc fokozatú skálával értékeljük, ahol az „1” 100 %-os károsodást jelent, a „9” pedig azt jelenti, hogy károsodás nem volt észlelhető, azaz a növények ugyanúgy növekedtek, mint a kezeletlen kontrollnövény. A herbicidet olyan mennyiségben adagoljuk, melynek hatására a kísérleti növények részben károsodnak. A védőhatás kiértékelésére kiértékeljük a csak herbiciddel kezelt növényeken, illetve a herbiciddel és antidotummal kezelt növényeken fellépő károsodást. A herbiciddel és herbicid + antidotummal kezelt növényeken meghatározott értékek különbsége határozza meg a védőhatást, melyet %-ban fejezzük ki.

1. Herbicidek elleni védőhatás vizsgálata gabonán.

A herbicidet és antidotumot kikelés után, tank-verékként alkalmaztuk.

„Besso” búzafajtát és „Cornel” árpafajtát elkülönítve homokos-agyagos-tőzeges talajjal töltött, 7 cm felső átmérőjű műanyagcserepekbe ültettünk, földdel borítottuk, majd öntöttük. A kísérleti növényeket melegházban tenyésztettük és 2-3 leveles állapotukban a vizsgálandó anyaggal kezeltük.

Az antidotumként alkalmazott anyagot vízben oldottuk, és a herbiciddel együtt 550 liter/ha mennyiségben permetezzük a növényekre.

Két héttel az adagolás után megállapítottuk a növények károsodását. Kontrollként teljesen kezeletlen növényeket is alkalmaztunk (100 %-os növekedés). A károsító hatást %-osan értékeltük. A csak herbiciddel kezelt növények károsodása illetve a herbiciddel és antidotummal kezelt növények károsodása közötti különbséget %-os védőhatásként fejeztük ki.

Az eredményeket az alábbiakban foglaljuk össze:

Az alkalmazott herbicid a 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-iloxi)-fenoxi]-propionsav-metil-észter, az antidotumot a II. táblázatban szereplő számmal jelöljük.

Herbicid mennyisége	Antidotum száma	Antidotum mennyisége	Növény	Védőhatás
0,5 kg/ha	2.002	0,4 kg/ha	búza	50 %
0,5 kg/ha	2.008	0,4 kg/ha	búza	50 %
0,5 kg/ha	2.011	0,4 kg/ha	búza	38 %

Az alkalmazott herbicid a 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-propinil-észter 2-R-enantiomerje.

Herbicid mennyisége	Antidotum száma	Antidotum mennyisége	Növény	Védőhatás
0,4 kg/ha	2.016	0,4 kg/ha	búza	50 %
0,4 kg/ha	2.017	0,4 kg/ha	búza	63 %
0,4 kg/ha	2.018	0,4 kg/ha	búza	50 %
0,4 kg/ha	2.020	0,4 kg/ha	búza	13 %
0,4 kg/ha	2.021	0,4 kg/ha	búza	37 %
0,4 kg/ha	2.022	0,4 kg/ha	búza	50 %

Olyan kísérleteink során, ahol a növények állapotát először három hét elteltével értékeltük, a következő eredményeket kaptuk:

Növény: „Besso” nyáribúza
Herbicide: 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]- propionsav-metil-észter

Herbicide mennyisége	Antidotum száma	Antidotum mennyisége	Védőhatás
0,5 kg/ha	-	-	0 %
0,5 kg/ha	2.002	0,5 kg/ha	63 %
0,5 kg/ha	2.002	0,25 kg/ha	63 %
0,5 kg/ha	2.002	0,125 kg/ha	63 %
0,5 kg/ha	2.002	0,062 kg/ha	50 %
0,25 kg/ha	2.002	0,25 kg/ha	63 %
0,25 kg/ha	2.002	0,125 kg/ha	75 %
0,25 kg/ha	2.002	0,062 kg/ha	63 %
0,25 kg/ha	2.002	0,031 kg/ha	75 %
0,125 kg/ha	2.002	0,125 kg/ha	50 %
0,125 kg/ha	2.002	0,062 kg/ha	38 %
0,125 kg/ha	2.002	0,031 kg/ha	63 %
0,125 kg/ha	2.002	0,016 kg/ha	38 %
0,5 kg/ha	2.010	0,25 kg/ha	50 %
0,5 kg/ha	2.010	0,125 kg/ha	63 %
0,5 kg/ha	2.010	0,062 kg/ha	63 %
0,25 kg/ha	2.010	0,25 kg/ha	63 %
0,25 kg/ha	2.010	0,125 kg/ha	63 %
0,25 kg/ha	2.010	0,062 kg/ha	63 %
0,25 kg/ha	2.010	0,031 kg/ha	50 %
0,125 kg/ha	2.010	0,125 kg/ha	38 %
0,125 kg/ha	2.010	0,062 kg/ha	50 %
0,125 kg/ha	2.010	0,031 kg/ha	50 %
0,125 kg/ha	2.010	0,016 kg/ha	50 %

Növény: „Besso” nyáribúza
Herbicide: 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]- propionsav-propinil-észter

Herbicide mennyisége	Antidotum száma	Antidotum mennyisége	Védőhatás
0,5 kg/ha	2.002	0,5 kg/ha	63 %
0,5 kg/ha	2.002	0,25 kg/ha	63 %
0,5 kg/ha	2.002	0,125 kg/ha	63 %
0,5 kg/ha	2.002	0,062 kg/ha	75 %
0,25 kg/ha	2.002	0,25 kg/ha	63 %
0,25 kg/ha	2.002	0,125 kg/ha	63 %
0,25 kg/ha	2.002	0,062 kg/ha	50 %
0,25 kg/ha	2.002	0,031 kg/ha	63 %
0,5 kg/ha	2.010	0,25 kg/ha	25 %
0,5 kg/ha	2.010	0,125 kg/ha	38 %
0,5 kg/ha	2.010	0,062 kg/ha	13 %
0,25 kg/ha	2.010	0,25 kg/ha	63 %
0,25 kg/ha	2.010	0,125 kg/ha	75 %
0,25 kg/ha	2.010	0,062 kg/ha	75 %
0,25 kg/ha	2.010	0,031 kg/ha	75 %
0,125 kg/ha	2.010	0,125 kg/ha	25 %
0,125 kg/ha	2.010	0,062 kg/ha	25 %
0,125 kg/ha	2.010	0,031 kg/ha	38 %
0,125 kg/ha	2.010	0,016 kg/ha	38 %

Növény: „Cornel” nyáriárpa

Herbicide: 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]- propionsav-metil-észter

Herbicide mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
0,25 kg/ha	2.002	0,25 kg/ha	50 %
0,25 kg/ha	2.002	0,125 kg/ha	38 %
0,25 kg/ha	2.002	0,062 kg/ha	25 %
0,25 kg/ha	2.002	0,031 kg/ha	38 %
0,125 kg/ha	2.002	0,125 kg/ha	38 %
0,125 kg/ha	2.002	0,062 kg/ha	50 %
0,125 kg/ha	2.002	0,031 kg/ha	50 %
0,125 kg/ha	2.002	0,016 kg/ha	38 %

Növény: „Cornel” nyáriárpa

Herbicide: 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]- propionsav-propinil-észter

Herbicide mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
0,5 kg/ha	2.002	0,5 kg/ha	38 %
0,5 kg/ha	2.002	0,25 kg/ha	38 %
0,5 kg/ha	2.002	0,125 kg/ha	50 %
0,5 kg/ha	2.002	0,062 kg/ha	63 %
0,25 kg/ha	2.002	0,25 kg/ha	75 %
0,25 kg/ha	2.002	0,125 kg/ha	75 %
0,25 kg/ha	2.002	0,062 kg/ha	63 %
0,25 kg/ha	2.002	0,031 kg/ha	75 %
0,125 kg/ha	2.002	0,125 kg/ha	50 %
0,125 kg/ha	2.002	0,062 kg/ha	50 %
0,125 kg/ha	2.002	0,031 kg/ha	50 %
0,125 kg/ha	2.002	0,016 kg/ha	50 %
0,125 kg/ha	2.010	0,125 kg/ha	38 %
0,125 kg/ha	2.010	0,062 kg/ha	38 %
0,125 kg/ha	2.010	0,031 kg/ha	13 %
0,125 kg/ha	2.010	0,016 kg/ha	13 %

Növény: „Cornel” nyáriárpa

Herbicide: N-benzoil-N-(3-klór-4-fluor-fenil)-alain-metil-észter

Herbicide mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
1 kg/ha	2.002	0,2 kg/ha	55 %
1 kg/ha	2.002	0,1 kg/ha	60 %
0,5 kg/ha	2.002	0,2 kg/ha	30 %
0,5 kg/ha	2.002	0,1 kg/ha	35 %
1 kg/ha	2.022	0,2 kg/ha	35 %
1 kg/ha	2.022	0,1 kg/ha	35 %
0,5 kg/ha	2.022	0,2 kg/ha	15 %
0,5 kg/ha	2.022	0,1 kg/ha	20 %
1 kg/ha	2.034	0,2 kg/ha	40 %
1 kg/ha	2.034	0,1 kg/ha	50 %
0,5 kg/ha	2.034	0,2 kg/ha	30 %
0,5 kg/ha	2.034	0,1 kg/ha	25 %

Növény: „Besso” nyáribúza

Herbicide: a 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]- propionsav-propinil-észter 2-R-enantiomerje

Herbicide mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
400 g/ha	2.016	400 g/ha	75 %
400 g/ha	2.016	200 g/ha	63 %
400 g/ha	2.016	100 g/ha	50 %
400 g/ha	2.016	50 g/ha	38 %
200 g/ha	2.016	200 g/ha	63 %
200 g/ha	2.016	100 g/ha	63 %
200 g/ha	2.016	50 g/ha	63 %
200 g/ha	2.016	25 g/ha	38 %
100 g/ha	2.016	100 g/ha	38 %
100 g/ha	2.016	50 g/ha	38 %
100 g/ha	2.016	25 g/ha	38 %
100 g/ha	2.016	13 g/ha	38 %
400 g/ha	2.017	400 g/ha	63 %
400 g/ha	2.017	200 g/ha	75 %
400 g/ha	2.017	100 g/ha	50 %
400 g/ha	2.017	50 g/ha	38 %
200 g/ha	2.017	200 g/ha	64 %
200 g/ha	2.017	100 g/ha	75 %
200 g/ha	2.017	50 g/ha	63 %
200 g/ha	2.017	25 g/ha	50 %
100 g/ha	2.017	100 g/ha	50 %
100 g/ha	2.017	50 g/ha	50 %
100 g/ha	2.017	25 g/ha	50 %
100 g/ha	2.017	13 g/ha	38 %

Növény: „Besso” nyáribúza

Herbicide: a 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]- propionsav-propinil-észter 2-R-enantiomerje

Herbicide mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
400 g/ha	2.018	400 g/ha	75 %
400 g/ha	2.018	200 g/ha	75 %
400 g/ha	2.018	100 g/ha	63 %
400 g/ha	2.018	50 g/ha	63 %
200 g/ha	2.018	200 g/ha	63 %
200 g/ha	2.018	100 g/ha	63 %
200 g/ha	2.018	50 g/ha	75 %
200 g/ha	2.018	25 g/ha	75 %
100 g/ha	2.018	100 g/ha	38 %
100 g/ha	2.018	50 g/ha	50 %
100 g/ha	2.018	25 g/ha	63 %
100 g/ha	2.018	13 g/ha	63 %
400 g/ha	2.022	400 g/ha	50 %
400 g/ha	2.022	200 g/ha	50 %
400 g/ha	2.022	100 g/ha	38 %
400 g/ha	2.022	50 g/ha	25 %
200 g/ha	2.022	200 g/ha	63 %
200 g/ha	2.022	100 g/ha	63 %
200 g/ha	2.022	50 g/ha	63 %
200 g/ha	2.022	25 g/ha	63 %

Herbicidek mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
100 g/ha	2.022	100 g/ha	50 %
100 g/ha	2.022	50 g/ha	63 %
100 g/ha	2.022	25 g/ha	63 %
100 g/ha	2.022	13 g/ha	63 %

Növény: „Besso” nyáribúza

Herbicidek: a 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]- propionsav-propinil-észter 2-R-enantiomerje

Herbicidek mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
200 g/ha	A	200 g/ha	25 %
200 g/ha	A	100 g/ha	25 %
200 g/ha	A	25 g/ha	25 %
100 g/ha	A	100 g/ha	38 %
100 g/ha	A	50 g/ha	25 %
100 g/ha	A	25 g/ha	38 %
100 g/ha	A	13 g/ha	38 %

Az „A” antidotum a DE-A 3 525 505 sz. leírásból ismert 1-(3-klór-fenil)-5-triklór-metil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-étil-észter.

Növény: „Cornel” nyáriárpa

Herbicidek: a 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]- propionsav-propinil-észter 2-R-enantiomerje

Herbicidek mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
400 g/ha	2.016	400 g/ha	63 %
400 g/ha	2.016	200 g/ha	50 %
400 g/ha	2.016	100 g/ha	38 %
400 g/ha	2.016	50 g/ha	13 %
200 g/ha	2.016	200 g/ha	38 %
200 g/ha	2.016	100 g/ha	50 %
200 g/ha	2.016	50 g/ha	25 %
100 g/ha	2.016	100 g/ha	50 %
100 g/ha	2.016	50 g/ha	50 %
100 g/ha	2.016	25 g/ha	50 %
100 g/ha	2.016	13 g/ha	38 %
400 g/ha	2.017	400 g/ha	50 %
400 g/ha	2.017	200 g/ha	38 %
200 g/ha	2.017	200 g/ha	63 %
200 g/ha	2.017	100 g/ha	13 %
100 g/ha	2.017	100 g/ha	50 %
100 g/ha	2.017	50 g/ha	13 %

Növény: „Cornel” nyáriárpa

Herbicidek: 2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]- propionsav-propinil-észter 2-R-enantiomerje

Herbicidek mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
400 g/ha	2.018	400 g/ha	50 %
400 g/ha	2.018	200 g/ha	25 %

Herbicidek mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
200 g/ha	2.018	200 g/ha	38 %
200 g/ha	2.018	100 g/ha	13 %
100 g/ha	2.018	100 g/ha	38 %
100 g/ha	2.018	50 g/ha	13 %
100 g/ha	2.018	25 g/ha	25 %

Növény: „Cornel” nyáriárpa

Herbicidek: 2R-2-[4-(5-klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propion-sav-propinil-észter

Herbicidek mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
400 g/ha	A	400 g/ha	0 %
400 g/ha	A	200 g/ha	13 %
400 g/ha	A	100 g/ha	0 %
400 g/ha	A	50 g/ha	0 %
200 g/ha	A	200 g/ha	0 %
200 g/ha	A	100 g/ha	13 %
200 g/ha	A	50 g/ha	0 %
200 g/ha	A	25 g/ha	0 %
100 g/ha	A	100 g/ha	25 %
100 g/ha	A	50 g/ha	13 %
100 g/ha	A	25 g/ha	25 %
100 g/ha	A	13 g/ha	25 %

Az „A” antidotum a DE-A 3 525 505 sz. leírásból ismert 1-(3-klór-fenil)-5-triklór-metil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-etil-észter.

2. Herbicidek elleni védőhatás kölesen.

2.1. Az antidotumokat magcsávzással, herbicidek kikelés előtt alkalmaztuk.

Kölesmagokat üvegtartályban összekeverünk az antidotumként vizsgálandó anyaggal. A magokat és a terméket rázással és forgatással alaposan összekeverjük. Azonos méretű (11 cm felső átmérőjű) cserepeket

35 földdel töltünk meg és elültetjük a csávázott magokat. A magok borítása után a herbicidek kikelés előtti eljárással visszük fel. A herbicidek adagolását követő 14. napon megállapítjuk az antidotum %-os védőhatását. Kontrollként teljesen kezeletlen kontrollnövényeket alkalmazunk.

A kísérletben az alábbi eredményeket kaptuk:

Növény: Funk G-623 köles

Herbicidek: N-klór-acetil-N-(2-metoxi-1-metil-etil)-2-etil-6-metil-anilin

Herbicidek mennyisége	Antidotum		Védőhatás
	száma	mennyisége	
4 kg/ha	2.002	2 g/kg	50 %
4 kg/ha	2.002	0,5 g/kg	13 %
4 kg/ha	2.002	0,125 g/kg	13 %
4 kg/ha	2.002	0,031 g/kg	13 %
2 kg/ha	2.002	2 g/kg	63 %
2 kg/ha	2.002	0,5 g/kg	50 %
2 kg/ha	2.002	0,125 g/kg	25 %
2 kg/ha	2.002	0,031 g/kg	13 %
1 kg/ha	2.002	2 g/kg	63 %
1 kg/ha	2.002	0,5 g/kg	63 %
1 kg/ha	2.002	0,125 g/kg	50 %
1 kg/ha	2.002	0,031 g/kg	38 %

2.2 A herbicidet és antidotumot kikelés előtt tankkeverékként alkalmazzuk.

Funk G-623 köles magokat 7 cm felső átmérőjű műanyagcserepekben levő homokos-agyagos-tőzeget talajba ültettünk, a földet betakartuk, majd öntöttük.

Az antidotumként vizsgálandó anyagot vízben oldottuk és a herbiciddel együtt 550 liter/ha mennyiségben kikelés előtt a talajra permeteztük.

Az alkalmazást követően két héttel az antidotum védőhatását meghatároztuk. Kontrollként a teljesen

kezeletlen kontrollnövények szolgáltak (100 %-os növekedés). A károsító hatást %-osan értékeltük. A csak herbicid által okozott kár és a herbiciddel és antidotummal kezelt növényeken észlelt károsodás közötti különbségből határoztuk meg a %-os védőhatást.

Az eredményeket az alábbiakban foglaljuk össze:

Az alkalmazott herbicid az N-klór-acetil-N-(2-metoxi-1-metil- etil)-2-etil-6-klór-anilin volt. Az antidotumot a II. táblázatban megadott számmal jelöltük.

Herbicid mennyisége	Antidotum száma	Antidotum mennyisége	Védőhatás
1,5 kg/ha	2002	1,5 kg/ha	38 %
1,5 kg/ha	2.016	1,5 kg/ha	25 %
1,5 kg/ha	2.020	1,5 kg/ha	25 %
1,5 kg/ha	2.022	1,5 kg/ha	13 %

Hasonló kísérlet során a növények állapotát először 3 hét elteltével értékeltük és így az alábbi eredményeket kaptuk:

Herbicid mennyisége	Antidotum száma	Antidotum mennyisége	Védőhatás
4 kg/ha	2.002	4 kg/ha	24 %
4 kg/ha	2.002	2 kg/ha	13 %
4 kg/ha	2.002	1 kg/ha	13 %
2 kg/ha	2.002	2 kg/ha	13 %
2 kg/ha	2.002	1 kg/ha	13 %
1 kg/ha	2.002	1 kg/ha	38 %
1 kg/ha	2.002	0,5 kg/ha	25 %

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

- Készítmény kultúrnövényeknek fenoxi-propionsav- és acil-anilid-származék herbicidek fitotoxikus hatásával szembeni védelmére, *azzal jellemezve*, hogy herbicid-antagonista hatóanyagként 0,1–80 tömeg % mennyiségben egy (I) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékot – mely képletben
 R_a halogénatom vagy nitrocsoport,
 R_b halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, trifluor- metil-csoport, 1–5 szénatomos alkoxi- vagy nitrocsoport,
 n értéke 0, vagy 1,
 n' értéke 0, 1, 2 vagy 3 és
 R hidrogénatom vagy 1–5 szénatomos alkilcsoportot jelent –
 tartalmaz, 20–99,9 tömeg % inert adalékanyag, így hordozó, oldószer illetve 0,1–25 tömeg % tenzid, előnyösen 5 tömegrész Na- ligninszulfonát, 3 tömegrész Na-laurilszulfát, 5 tömegrész nagydiszperzítási kovásv, 62 tömegrész kaolin kíséretében.
- Készítmény, gyomnövények és fűfélék haszonnövény kultúrákban történő szelektív irtására, *azzal*

- jellemezve*, hogy 0,1–80 tömeg %-ban egy hatóanyakeveréket tartalmaz, amelyben a herbicid:antidotum tömegarány 1:1–1:10
 a) herbicid vegyületként valamely (XI) általános képletű 2-[4-(5- klór-3-fluor-piridin-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-származékból
 – Hal jelentése halogénatom és
 Z 1–5 szénatomos alkilcsoportot vagy propinilcsoportot jelent –, vagy valamely (XII) általános képletű N-benzoil-N-fenil-amin származékból
 – ahol R_7 1–4 szénatomos alkilcsoport és R_8 és R_9 egyaránt halogénatom –, vagy valamely (XVII) általános képletű anilid-származékból
 – ahol R_{11} 1–5 szénatomos alkilcsoport, R_{12} halogénatom vagy 1–5 szénatomos alkilcsoport,
 R_{13} halogénatommal egyszerűen szubsztituált 1–4 szénatomos alkil-karbonil-csoport és
 R_{14} 1–4 szénatomos alkoxi-(1–6 szénatomos)-alkil-csoport áll, és
 b) herbicid antagonista vegyületként valamely (I) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-karbonsav-származékból áll, ahol
 R_a halogénatom vagy nitrocsoport

R_b halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport, trifluor-metil-csoport, 1–5 szénatomos alkoxics csoport vagy nitrocs csoport,

n értéke 0 vagy 1,

n' értéke 0, 2 vagy 3,

R hidrogénatom vagy 1–5 szénatomos alkilcsoport; 20–99,9 tömeg % inert adalékanyaggal, így hordozóval, oldószerrel illetve 0,1–25 tömeg % tenziddel, előnyösen 3 tömegrész, 4–5 mól etilén-oxidot tartalmazó oktil-fenol-polietilén-glikol-éterrel, 3 tömegrész kalcium-dodecil-benzolszulfonáttal, 4 tömegrész, 35 mól etilén-oxidot tartalmazó ricinusolaj-polietilén-glikol-éterrel, 30 tömegrész ciklohexanonnal és 50 tömegrész xilol-eleggyel együtt.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként (I) általános képletű – ahol R_a, R_b, n és R az 1. igénypontban megadott – 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3- karbonsav-származékot tartalmaz, azzal a megkötéssel, hogy az R_a és R_b szubsztituensek legalább egyike klór- vagy fluoratomot jelent.

4. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (Ia) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4- triazol-3-karbonsav-származékot tartalmaz, ahol Hal halogénatomot jelent, m értéke 0 vagy 1 és R az 1. igénypontban megadott jelentésű.

5. Eljárás (I) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3- karbonsav-származékok – ahol R₁, R_a, R_b, n, és n' az 1. igénypontban megadott jelentésű, azzal a megkötéssel, hogy az (R_a)_n és (R_b)_{n'} szubsztituensek közül legalább egyik klór- vagy fluoratomot jelent – előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

a) valamely (VII) általános képletű fenil-hidrazint – R_b és n jelentése a fenti – oldószerként egy alkoholban (VIII) általános képletű tio-oximidsav-alkil-észterrel – R jelentése a fenti – a kénatom lehasítása mellett kondenzálunk, és a kapott (IX) általános képletű vegyületet – ahol R, R_b és n' jelentése megegyezik a fent megadottakkal – melegítés közben a (X) általános képletű orto-benzoészterrel – R_a és n jelentése a fenti, „alkil” pedig

1–5 szénatomos alkilcsoportot jelent – gyűrűzárásnak vetünk alá vagy

b) az (Ia) általános képletű vegyületek előállítására – m értéke 0 vagy 1 és R jelentése a fenti, Hal jelentése halogénatom – valamely (XVI) általános képletű anilint – Hal jelentése halogénatom, és m értéke a megadott – nátrium-nitrittel és sósavval diazotálunk és a kapott sóhoz egy (VI) általános képletű benzoil-amino-malonsav-dialkil-észter – ahol R, Hal, m jeletése a megadott – adagolunk, és a kondenzációs terméket víz lehasítása mellett gyűrűzárjuk.

6. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (Ib) általános képletű 1,5-difenil-1,2,4- triazol-3-karbonsav-származékot tartalmaz, ahol R az 1. igénypontban megadott jelentésű.

7. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 1-(2-klór-4-trifluor-metil-fenil)-5-fenil-1,2,4- triazol-3-karbonsav-metil-észtert tartalmaz.

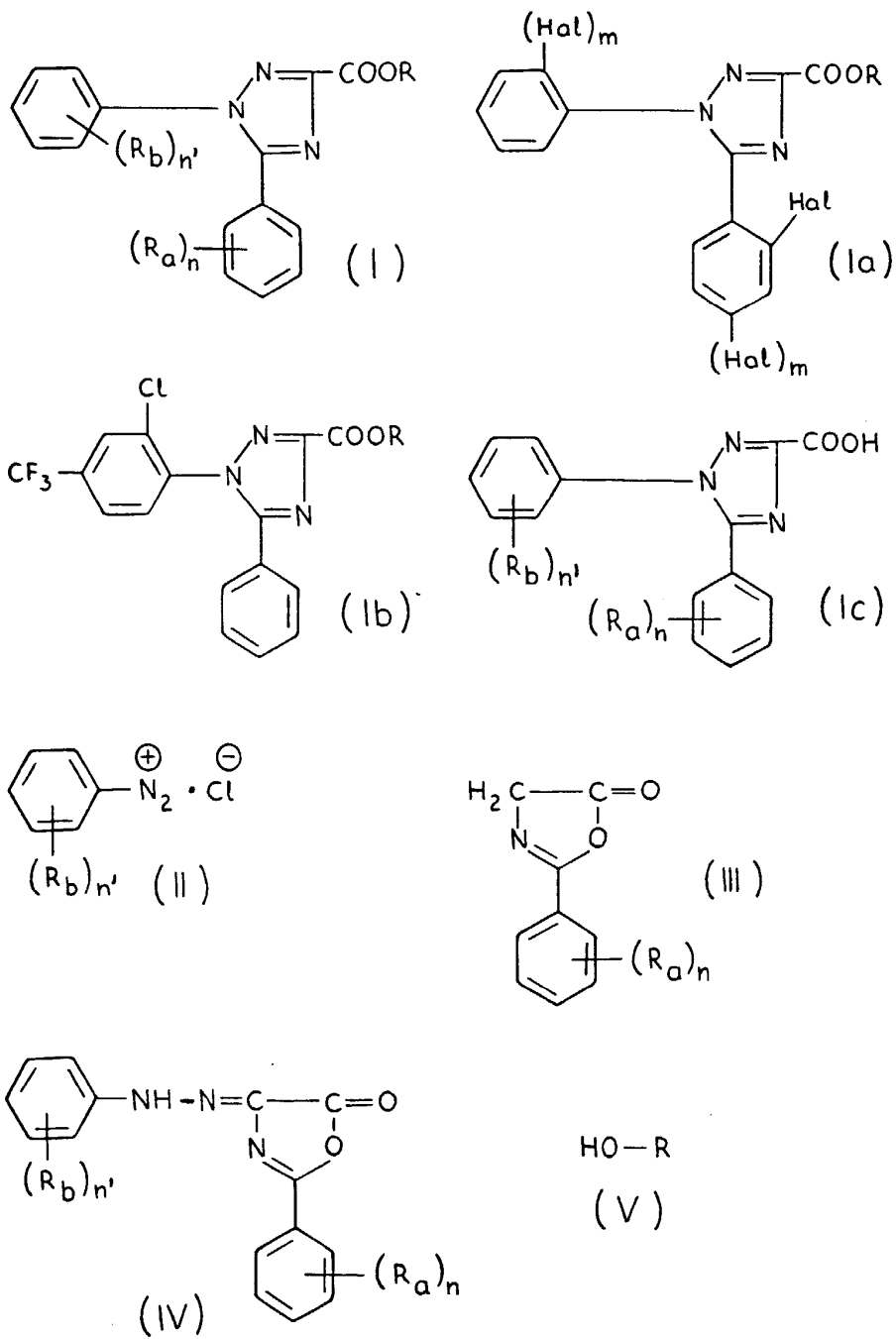
8. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 1-(2-klór-4-trifluor-metil-fenil)-5-fenil-1,2,4- triazol-3-karbonsav-etil-észtert tartalmaz.

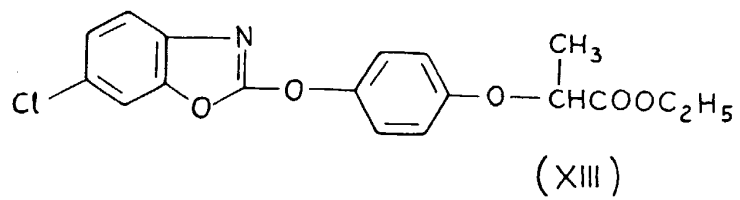
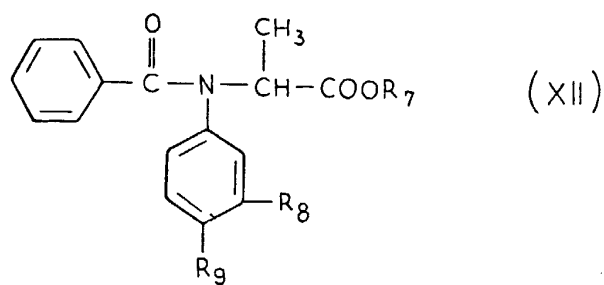
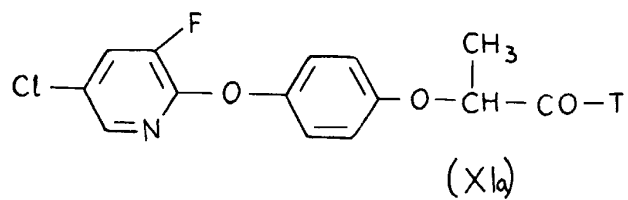
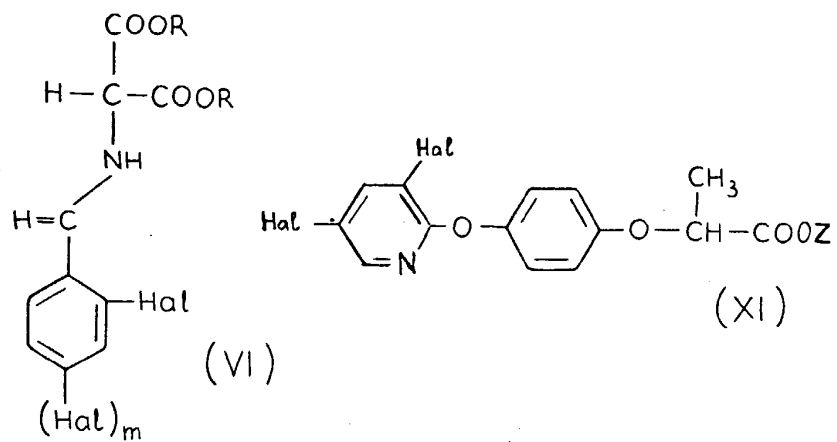
9. A 2. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy herbicid hatóanyagként egy (XVII) általános képletű vegyületet – R₁₁, R₁₂, R₁₃ és R₁₄ jelentése a már megadott – klór-acetanilid herbicidet tartalmaz.

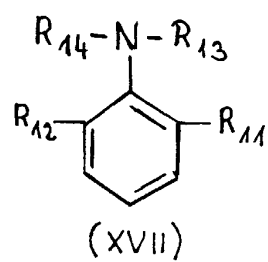
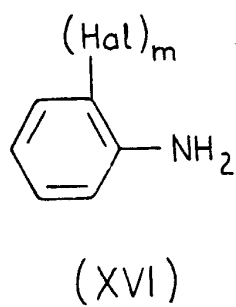
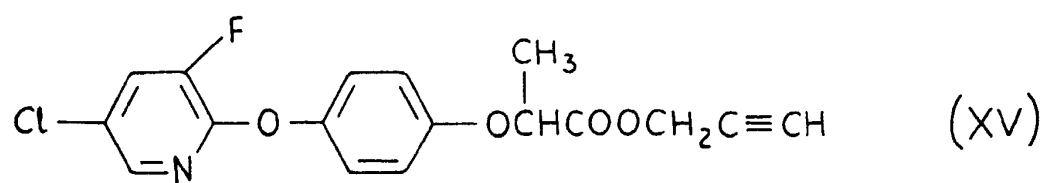
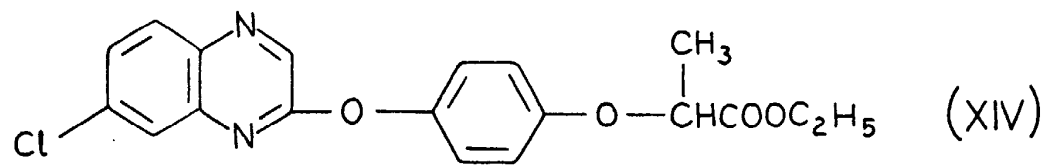
10. A 2. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy herbicid hatóanyagként N-klór-acetil-N-(2-metoxi-1-metil-etil)-2- etil-6-metil-anilint tartalmaz.

11. A 2. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként (XII) általános képletű – ahol R₇ 1–4 szénatomos alkilcsoportot és R₈ és R₉ egymástól függetlenül fluor- vagy klóratom – N-benzoil-N-fenil-alanin- származékot tartalmaz.

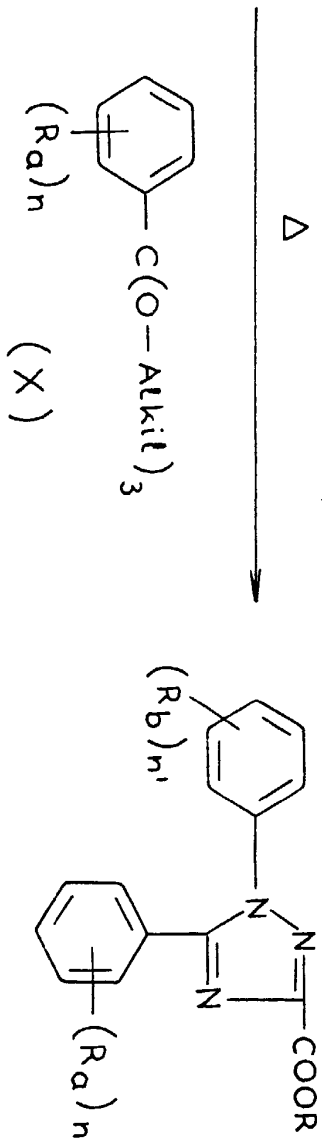
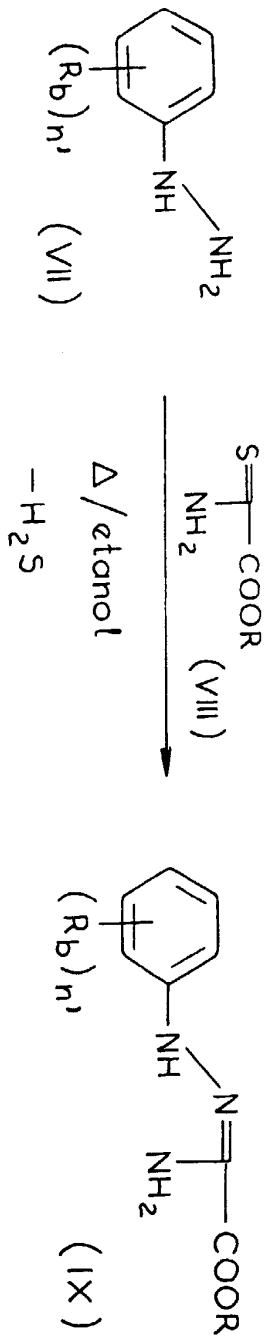
12. A 2. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy herbicid hatóanyagként N-benzoil-N-(3-klór-4-fluor-fenil)-alanin-metil-észtert tartalmaz.



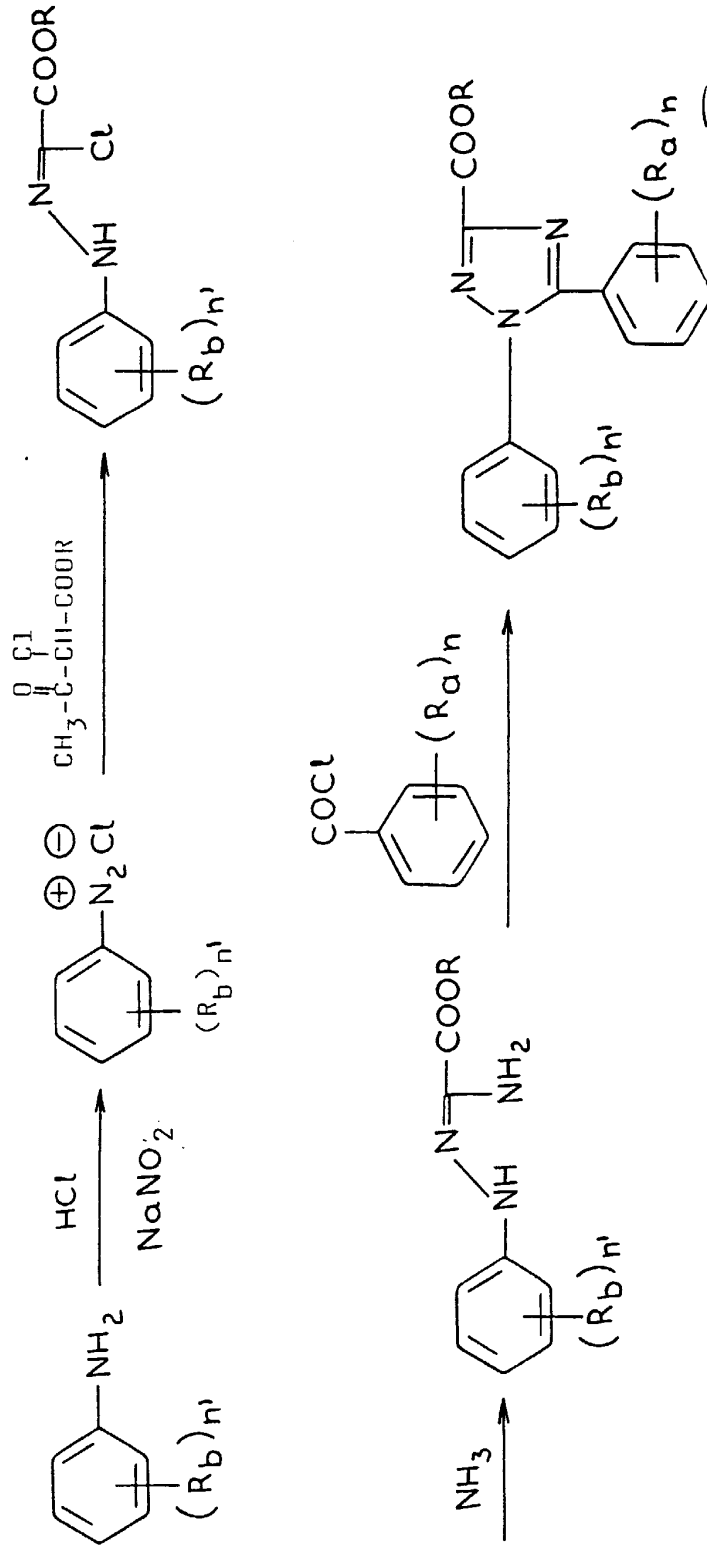




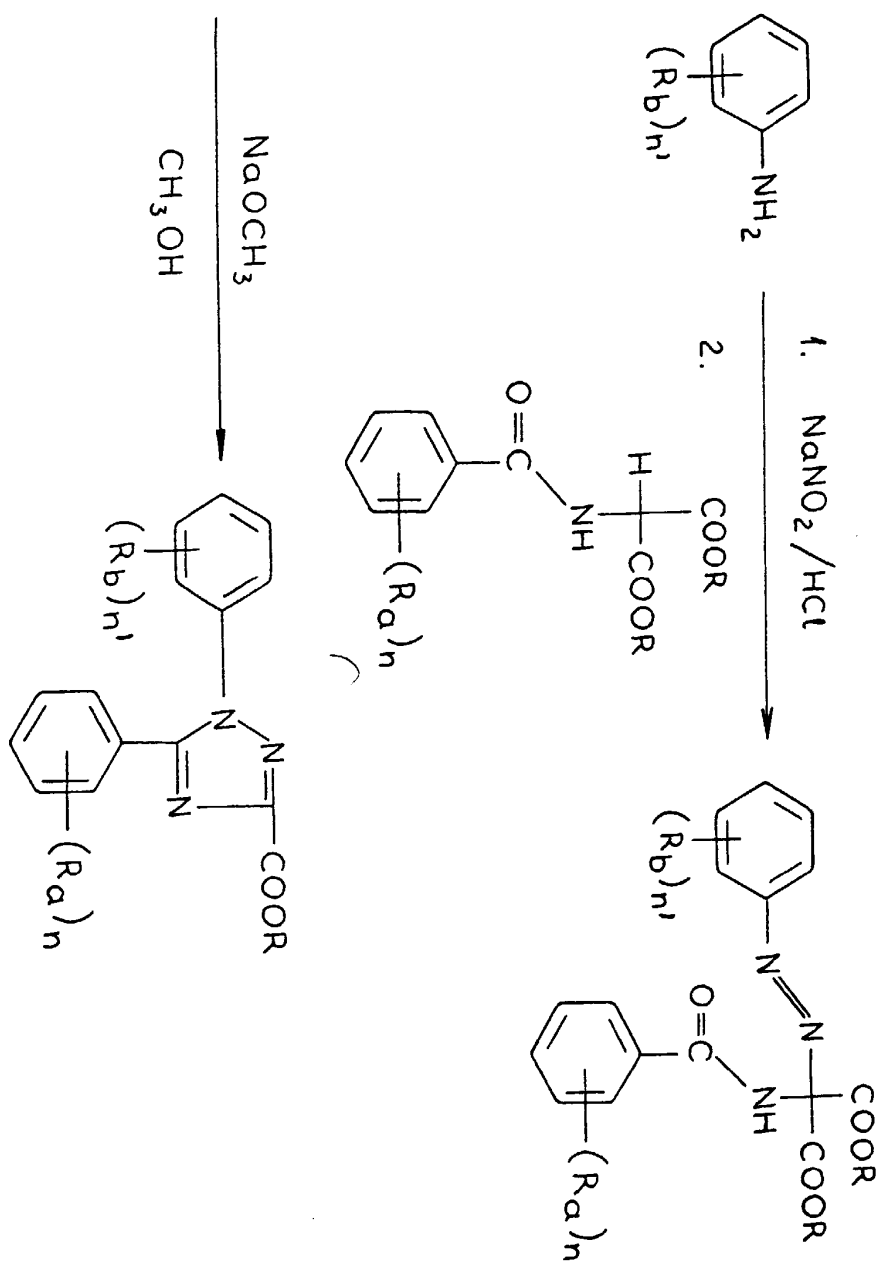
1. reakcióvázlat



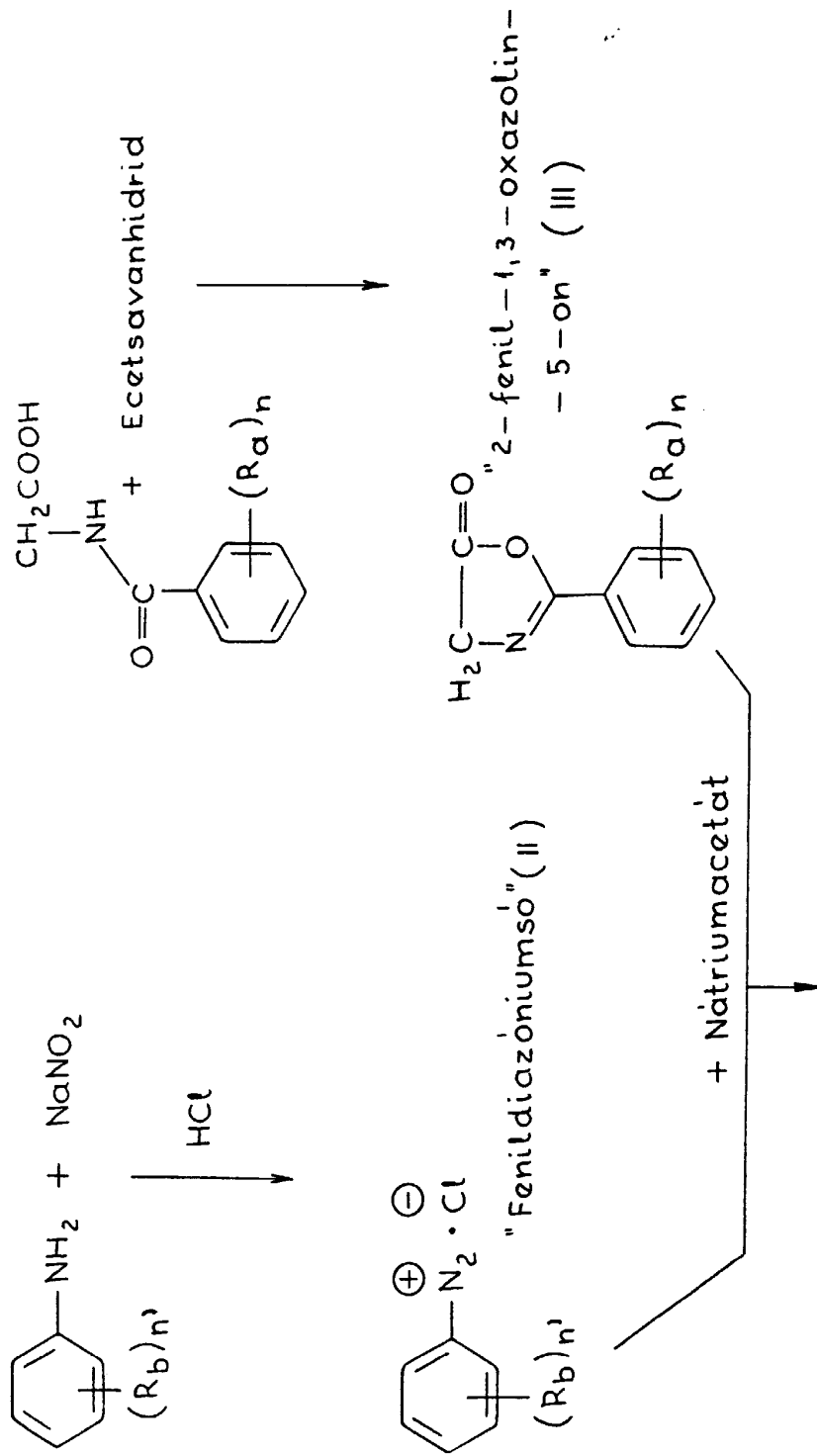
2. reakcióvázlat



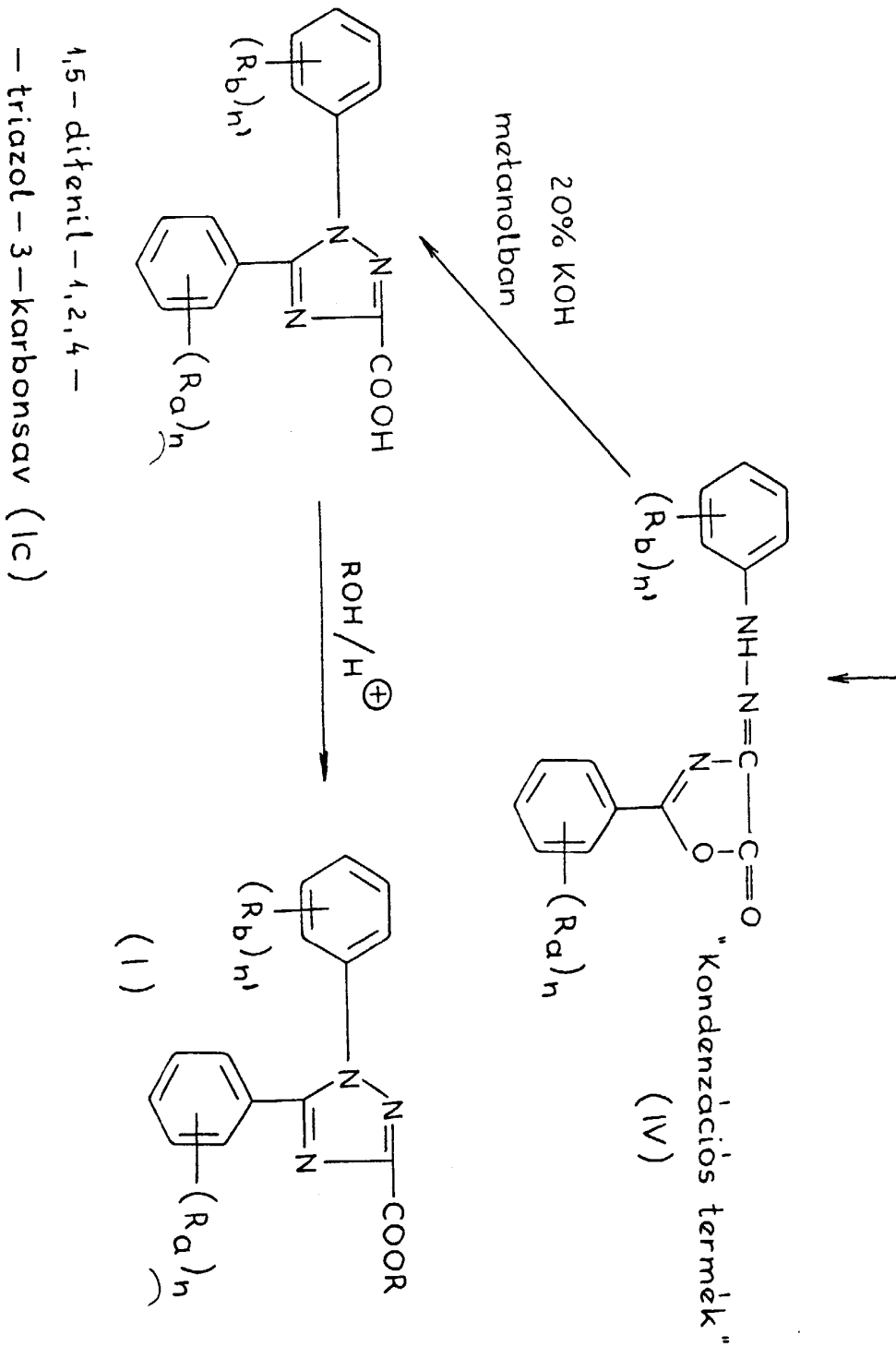
3. reakcióvázlat



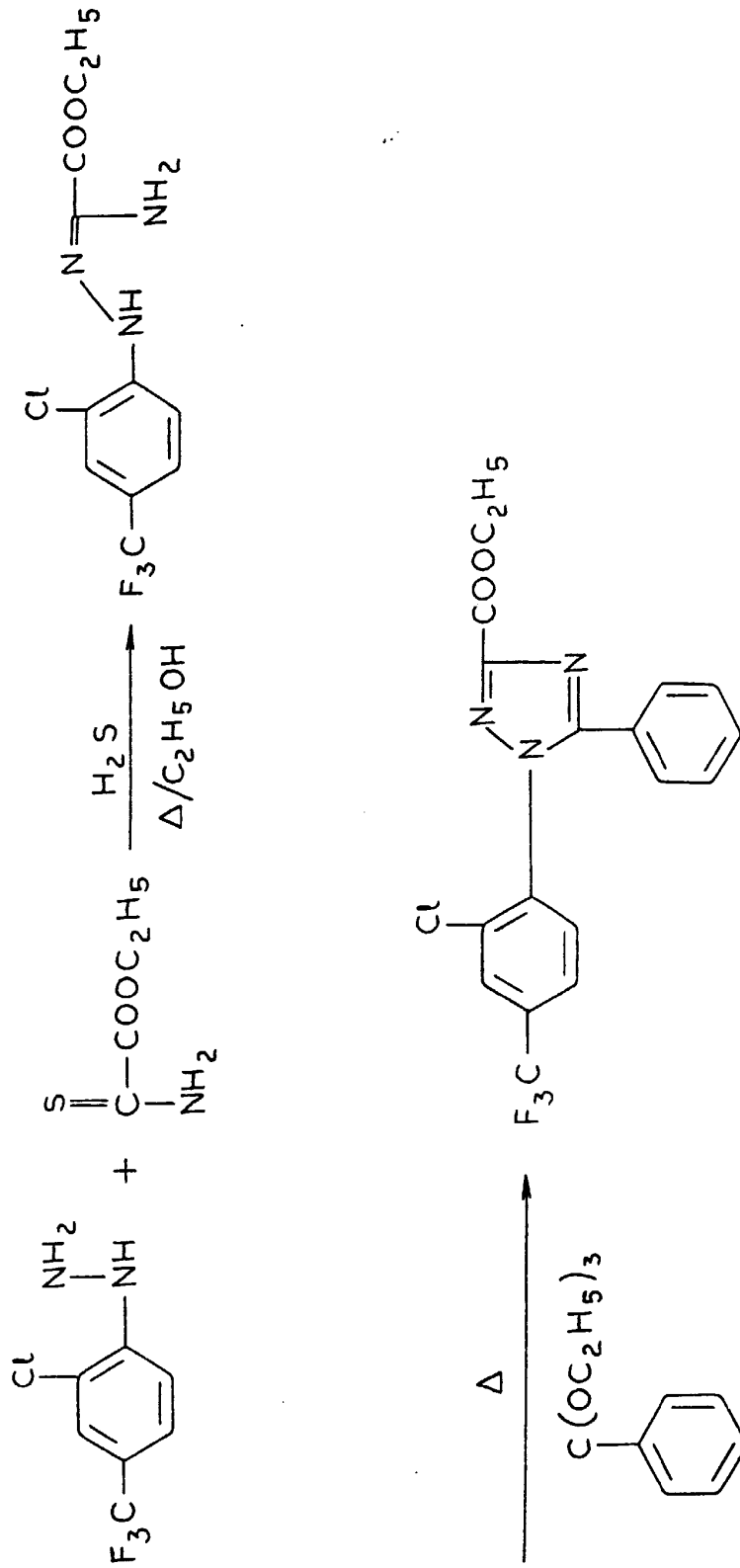
4. reakcióvázlat



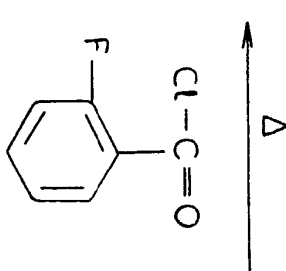
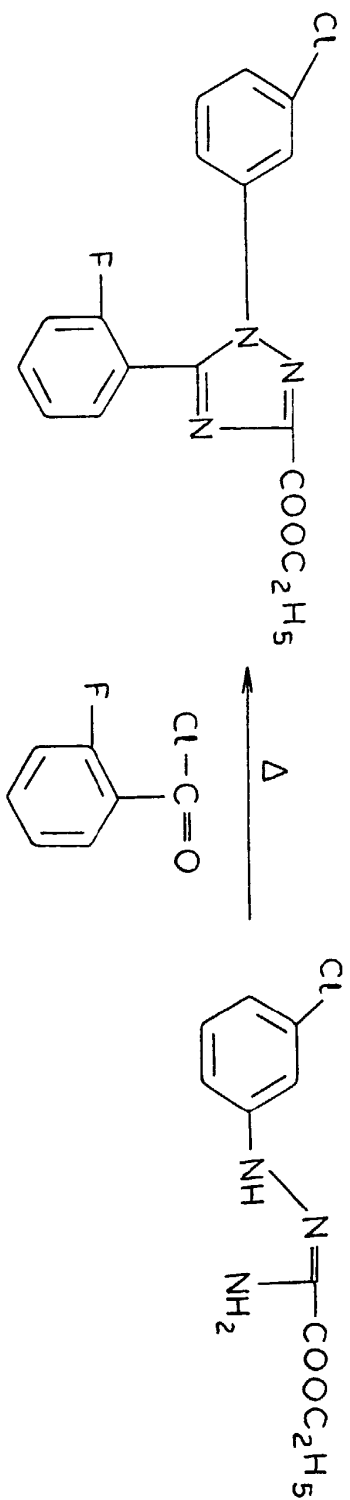
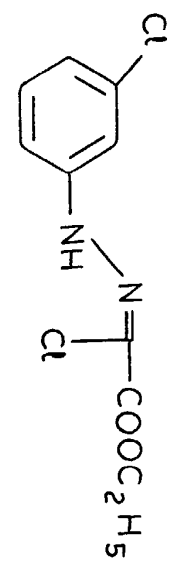
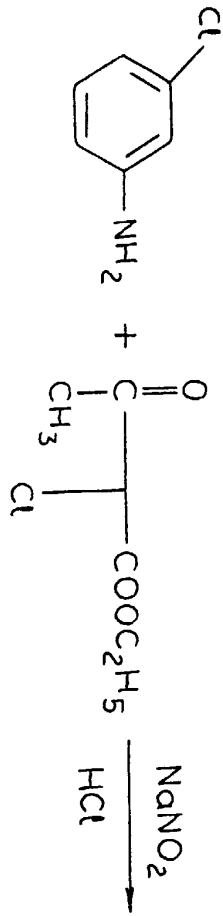
4. reakcióvázlat (folyt.)



5. reakcióvázlat



6. reakcióvázlat



7. reakcióvázlat

