

1026/92

14887

Guanidin-származékok

NIHON BAYER AGROCHEM K.K., Tokió, Japán

A bejelentés napja: 1992. 12. 19.

Elsőbbsége: 1991. 12. 19. (Hei 3-354053) Japán

K I V O N A T

A találmány tárgya (I) általános képletű új guanidin-származékokat tartalmazó inszekticid készítmények, ahol

Z jelentése öt- vagy hattagú heterogyűrű, ahol a heterogyűrű atomja lehet oxigén-, kén-, nitrogénatom és a heterogyűrű maga szubsztituálva lehet, és

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport,

R² jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil- vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport,

R³ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil- vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport,

R⁴ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 3 - 4 szénatomos alkenil-, 3 - 4 szénatomos alkinil-, adott esetben szubsztituált benzilcsoport vagy Z-C(R¹)H-, ahol Z és R¹ jelentése a fenti,

R⁵ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 3 - 4 szénatomos alkenil-, 3 - 4 szénatomos alkinil-csoport, vagy adott esetben szubsztituált benzil- vagy Z-C(R¹)H-,

- 2 -

ahol Z és R^1 jelentése a fenti,
n értéke 2 vagy 3 és
Y jelentése nitro- vagy cianocsoport.

A találmány kiterjed az (I) általános képletű vegyületek előállítására is.

92 1026

63393' A 11007

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

KÉPVISELŐ:

DANUBIA SZABADALMI ÉS

VÉDJEGY IRODA KFT

BUDAPEST

NR 205
COTD 233/02
COTD 233/04
A01U 23/10
A01U 23/04

Ejádár

Guanidin-származékok

szóbeli közlés

szóbeli közlés

NIHON BAYER AGROCHEM K.K., Tokió, Japán

Feltalálók:

TSUBOI Shin-ichi,

Tochigi

MORIYA Koichi,

Tochigi

HATTORI Yumi,

Ibaragi

SONE Shinzaburo,

Ibaragi

SHIBUYA Katsuhiko,

Tochigi

Japán

A bejelentés napja: 1992. 12. 19.

Elsőbbsége: 1991. 12. 19. (Hei 3-354053) Japán

76230-1174-KY/KmO

A találmány tárgya új guanidin-származékok, eljárás a vegyületek előállítására és a vegyületeket tartalmazó inszekticid készítmények.

Ismeretes a 10 72/1988 számú közzétett japán szabadalmi leírásból, hogy a guanidin-származékok bizonyos csoportja inszekticidként hasznosítható.

Azt találtuk, hogy az új (I) általános képletű guanidin-származékok - ahol

Z jelentése öt- vagy hattagú heterogyűrű, ahol a heterogyűrű atomja lehet oxigén-, kén-, nitrogénatom és a heterogyűrű maga szubsztituálva lehet, és

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport,

R² jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil- vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport,

R⁴ és R⁵ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos 3 - 4 szénatomos alkenil-, 3 - 4 szénatomos alkinil-csoport vagy adott esetben szubsztituált benzilcsoport, vagy Z-C(R¹)H- általános képletű csoport, ahol Z és R¹ jelentése a fenti,

n értéke 2 vagy 3 és

Y jelentése nitro- vagy cianocsoport.

Az (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy

a) egy (II) általános képletű vegyületet - ahol Z, R¹, R⁴, R⁵, Y

és n jelentése a fenti - (III) általános képletű vegyülettel -

ahol R^2 és R^3 jelentése a fenti - reagáltatunk inert oldó-
szer jelenlétében, adott esetben katalizátor jelenlétében.

Az (I) általános képletű új guanidin-származékok tehát
erős inszekticid tulajdonságokkal rendelkeznek.

Meglepő módon ez az inszekticid hatás lényegesen jobb,
mint a technika állásából ismert japán szabadalmi bejelentés
szerinti vegyületek hatása.

Az (I) általános képletű guanidin-származékok közül elő-
nyösek azok ahol

Z jelentése adott esetben klóratommal szubsztituált
piridincsoport vagy adott esetben szubsztituált tiazol-
csoport,

R^1 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

R^2 és R^3 jelentése hidrogénatom, metilcsoport, triklór-
metilcsoport, vagy adott esetben klóratommal szubsztituált
fenilcsoport,

R^4 és R^5 jelentése hidrogénatom, metilcsoport, allil-,
propargil-csoport vagy adott esetben klóratommal
szubsztituált benzilcsoport vagy 2-klór-5-piridil-metil-
csoport,

n értéke 2 vagy 3 és

Y jelentése nitro- vagy cianocsoport.

Különösen előnyösek azok az (I) általános képletű vegyü-
letek, ahol

Z jelentése 2-klór-5-piridil- vagy 2-klór-5-tiazolil-
csoport,

R^1 jelentése hidrogénatom, vagy metilcsoport,

R^2 és R^3 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,
 R^4 és R^5 jelentése hidrogénatom, vagy metilcsoport,
 n értéke 2 vagy 3, és
 Y jelentése nitrocsoport.

Példaképpen a következő (I) általános képletű vegyületeket említhetjük:

1-(6-klór-3-piridil-metil)-3-{1-(nitro-imino)-amino-metil}-
 -imidazolidin,
 1-(5-klór-5-tiazolil-metil)-3-{1-(nitro-imino)-amino-metil}-
 -imidazolidin,
 1-(6-klór-3-piridil-metil)-3-metil-{1-(nitro-imino)-amino-
 -metil}-imidazolidin, és
 1-(6-klór-3-piridil-metil)-3-{1-(ciano-imino)-amino-metil}-
 imidazolidin.

Ha például 1-{2-(6-klór-3-piridil-metil-amino)-etil}-2-nitro-guanidint és formalint használunk kiindulási anyagként, akkor a reakciót az 1. reakcióvázlattal szemléltethetjük.

Az a) eljárásnál (II) általános képletű kiindulási anyagnál Z , R^1 , R^4 , R^4 , n és Y előnyös jelentéseit fent megadtuk.

A (II) általános képletű kiindulási anyagok úgy állíthatók elő, hogy a

267561/1986 és a 46480/1987 számú japán közzétett szabadalmi bejelentésből ismert aminokat izotiokarbamidokkal reagáltatjuk a következő irodalom szerint: "J.A.C.S., 76. kötet, 1877 - 1879, 1954".

A (II) általános képletű vegyületekre példaképpen

említhetjük:

1-{2-(6-klór-3-piridil-metil-amino)-etil}-2-nitro-
-guanidin,
1-{2-(2-klór-5-tiazolil-amino)-etil}-2-nitro-guanidin,
1-{2-(6-klór-3-piridil-metil-amino)-etil}-3-metil-2-
-nitro-guanidin,
1-{2-(6-klór-3-piridil-metil-amino)-etil}-2-ciano-
-guanidin, és
1-{2-(6-klór-3-piridil-metil-amino)-propil}-2-nitro-
-guanidin.

Az a) eljárásnál a (III) általános képletű kiindulási anyagoknál R^2 és R^3 előnyös jelentéseit fent megadtuk.

A (III) általános képletű vegyületek ismertek és példaképpen a következők említhetők: formaldehid, acetaldehid, propionaldehid, koral, benzaldehid, p-klór-benzaldehid és aceton.

Az a) eljárást megfelelő oldószerben, bármilyen inert oldószerben végrehajthatjuk, ilyen hígítók lehetnek például a víz, alifás, cikloalifás és aromás, adott esetben klórozott szénhidrogének, például pentán, hexán, ciklohexán, petroléter, ligroin, benzol, toluol, xilol, diklór-metán, kloroform, szén-tetraklorid, etilén-klorid, klór-benzol, diklór-benzol, továbbá éterek, például dietil-éter, metil-etil-éter, diizopropil-éter, dibutil-éter, propilén-oxid, dimetoxi-etán, dioxán, tetrahydrofurán; nitrilek, például acetonitril, propionitril, akrilonitril; alkoholok, például metanol, etanol,

izopropanol, butanol, etilén-glikol; észterek, például etil-acetát, amil-acetát; a savamidok, például dimetil-formamid, dietil-acettamid, N-metil-pirrolidon, 1,3-dimetil-2-imidazolidinon, hexametil-foszforsav-triamid (HMPA), szulfonok és szulfoxidok, például dimetil-szulfoxid, szulfolán; és bázisok, például piridin.

Az a) eljárásban a reakciót katalizátor jelenlétében, így például ecetsav, hidroklorid-sav, hidrobrómsav, p-toluolszulfonsav és trifluor-ecetsav jelenlétében végezzük.

A fenti a) eljárás során a reakció hőmérséklete tág határokon belül változhat. Általában -20 és $+120$, előnyösen $10 - 60$ °C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A reakciót normális atmoszférikus nyomáson hajtjuk végre, de magasabb vagy csökkentett nyomást is alkalmazhatunk.

Ha a fenti a) eljárás szerint járunk el, akkor a (III) általános képletű vegyületet $1 - 1,2$ mól mennyiségben használjuk 1 mól (II) általános képletű vegyületre vonatkoztatva, adott esetben inert oldószer, például víz és katalitikus mennyiségű sósav jelenlétében, és így a kívánt (I) általános képletű vegyületet kapjuk.

Az (I) általános képletű vegyületeket a növények jól tűrik, melegvérű állatokra kedvező toxicitás szintet mutatnak, és ízeltlábú kártevők, különösen rovarok ellen alkalmazhatók, melyek előfordulnak a mezőgazdaságban, az erdészetben, a tárolt termékek és anyagok védelmében, higiénia területén. Normális, szenzitív és rezisztens fajok ellen egyaránt alkalmasak, valamint a fejlődés valemennyi és egyes szakaszaiban is alkal-

mazhatók. A fent említett kártevőkhöz tartoznak a következők:

Az Isopoda rendből például *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

A Diplopoda rendből például *Blaniulus guttulatus*.

A Chilopoda rendből például *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

A Symphyla rendből például *Scutigera immaculata*.

A Thysanura rendből például *Lepisma saccharina*.

A Collembola rendből például *Onychiurus armatus*.

Az Orthoptera rendből például *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

A Dermaptera rendből például *Forficula auricularia*.

Az Isoptera rendből például *Reticulitermes* spp.

Az Anoplura rendből például *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

A Mallophaga rendből például *Trichodectes* spp., *Damalina* spp.

A Thysanoptera rendből például *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

A Heteroptera rendből például *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

A Homoptera rendből például *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypie*, *Brevicoryne*

brassicae, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*,
Eriosoma lanigerum, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*,
Myzus spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp.,
Euscelis bilobatus, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*,
Saissetia oleae, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*,
Aonidielle aurantii, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp.,
Psylla spp.

A *Lepidoptera* rendből például *Pectinophora gossypiella*,
Bupalus piniarius, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis*
blancardella, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*,
Malacosoma neustria, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp.,
Bucculatrix thurberiella, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp.,
Euxoa spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp.,
Spodoptera exigua, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*,
Prodenia litura, *Spodoptera* spp., *Trichoplusiani*, *Carpocapsa*
pomonella, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*,
Ephestia kuehniella, *Balleria mellonella*, *Tineola bisselliella*,
Tinea pellionella, *Hofmannophila pseudostretella*, *Cacoecia*
podana, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia*
ambiguella, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

A *Coleoptera* rendből például *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera*
dominica, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*,
Agelastica alni, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon*
cochleariae, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*,
Epilachna varivestis, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,
Anthrenus spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*,
cosmopolites sordidus, *Ceutorhynchus assimilis*, *Hypera*

postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp.,
Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp.,
Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio
molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha,
Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

A Hymenoptera rendből például Diprion spp., Hoplocampa
spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

A Diptera rendből például Aedes spp., Anopheles spp., Culex
spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp.,
Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp.,
Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys
spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp.,
Biblio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia
hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

A hatóanyagokat a szokásos módon alakíthatjuk készítményekké, így oldatokká, emulziókká, szuszpenzióvá, nedvesíthető porrá, porrá, habbá, péppé, oldható porrá, granulátummá, aeroszollá, hatóanyaggal impregnált természetes és szintetikus anyaggá, polimer anyagban lévő finom kapszulákká, vetőmagot tartalmazó védőmasszává, továbbá éghető anyagokat tartalmazó készítményekké, például füstölő patronokká, füstölő dobozokká, füstölő spirálokká, valamint ULV-hideg és hőköd-készítményekké.

Ezeket a készítményeket ismert módon állítjuk elő, például oly módon, hogy a hatóanyagokat a vivőanyagokkal, tehát folyékony oldószerekkel, nyomás alatt lévő cseppfolyós gázokkal és/vagy szilárd hordozókkal összekeverjük és adott esetben felületaktív szereket, tehát emulgeálószeret és/vagy diszper-

gálószereket és/vagy habképzőszereket is alkalmazunk.

Amennyiben hordozóanyagként vizet alkalmazunk, az elegyhez szerves segédoldószert is adhatunk. Folyékony oldószerként például aromás vegyületeket, például xilolt, toluolt vagy alkil-naftalinokat, klórozott alifás szénhidrogéneket vagy aromátokat, például klór-benzolokat, klór-etiléneket vagy metilén-kloridot, alifás szénhidrogéneket, például ciklohexánt vagy paraffinokat, például kőolajfrakciókat, alkoholokat, így butanolt vagy xilolt, valamint ezek étereit és észtereit, ketonokat, így acetont, metil-etil-ketont, metil-izobutil-ketont vagy ciklohexanont, erősen poláros oldószereket, így dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot és vizet használhatunk fel.

Cseppfolyós gáznemű vivő- vagy hordozóanyagokon olyan folyadékok értendők, amelyek normális hőmérsékleten és nyomáson gázhalmazállapotúak, így aeroszol hajtógázok, például halogén-szénhidrogének, így freon vagy szénhidrogének, például propán, nitrogén vagy széndioxid, szilárd hordozóanyagként a természetes kőlisztek, így a kaolin, agyagföld, talkum, kréta, kvarc, attapulgit, montmorillonit vagy diatómaföld és szintetikus kőlisztek, például nagy diszperzitású kovasav, alumínium-oxid és szilikátok jöhetnek szóba, szemcsékbe szilárd hordozóanyagként tört és frakcionált természetes kőzetek, például kalcit, márvány, horzsakő, szepiolit, dolomit alkalmazható, valamint előállíthatunk szintetikus szemcséket szervetlen vagy szerves lisztekből és szemcséket előállíthatunk szerves anyagból, például falisztekből, kókuszhéjból, kukoricacsutkából és dohány szárból, emulgeálószerként és/vagy habképző anyagként

nemionogén és anionos emulgeátorokat, például polioxietilén-zsírsav-észtert, polioxi-etilén-zsíralkohol-étert, például alkil-aril-poliglikol-étert, alkil-szulfonátokat, alkil-sulfátokat, aril-szulfonátokat, például tojásfehérje-hidrolizátumot, diszpergálószerként alkalmazhatunk például lignin-szulfitlúgot és metil-cellulózt.

A készítményekben előfordulhatnak kötőanyagok is, amelyek a tapadást segítik elő, például karboximetil-cellulóz, természetes és szintetikus poralakú, szemcsés vagy latex formájú polimerek, például gumiarábikum, polivinil-alkohol, polivinil-acetát, és természetes foszfolipidek, például fsozfolipidek, például kefalinok, lecitinek és szintetikus foszfolipidek és ásványi és növényi olajok. Festékek, például szerves pigmentek, például vasoxid, titán-oxid, ferrociankék és szerves festékek, mint például alizarin, azo-fémftalo-cianon-színezékek és nyomelemek, mint például vas, mangán, bór, réz, kobalt, molibdén és cinksók is felhasználhatók.

A készítmények általában 0, - 95 tömeg % hatóanyag-tartalmúak, előnyösen 0,5 - 90 tömeg % hatóanyagot tartalmaznak.

A hatóanyagokat előállíthatjuk kereskedelmi forgalomban lévő formájukban és felhasznált formájukban, mely utóbbit a kereskedelmi forgalomban lévő készítményből állítjuk elő. Más hatóanyagokkal összekeverve, például inszekticidekkel, csalétkekkel, sterilizálószerrel, akariciddal, nematiciddal, fungiciddal, növekedést szabályzóval vagy herbiciddel együtt. Inszekticidként használhatunk például foszfátot, karbamátot,

karboxilátot, klórozott szénhidrogént, fenil-karbamidot, mikro-organizmusok által termelt anyagokat.

Ezen kívül a hatóanyagok szinergetikus szerekekkel is összekeverhetők. Ezek olyan szerekek, amelyek a hatóanyagok hatását növelik anélkül, hogy magának a hozzáadott szinergista ágens szernek is hatékonynak kellene lenni.

A hatóanyagokat a szokásos módon formulázhatjuk. A kereskedelmi forgalomban lévő készítmények hatóanyag-tartalma széles tartományon belül változhat. Az alkalmazási forma hatóanyag-koncentrációja 0,0000001 - 95 %, előnyösen 0,0001 - 1 tömeg %.

A használt anyagokat alkalmazhatjuk higiéniai kártevők és tárolt termékek kártevői ellen is, és a vegyületek kiváló reziduális hatással tűnnek ki fán és agyagon, valamint igen jó stabilitást mutatnak alkáli és meszes anyagokkal szemben.

A találmány további részletei az alábbi példákból tűnnek ki.

1. Példa

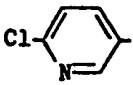
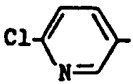
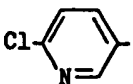
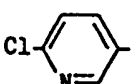
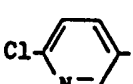
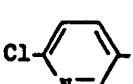
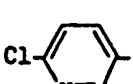
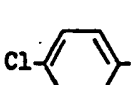
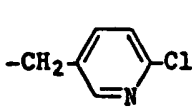
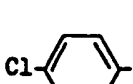
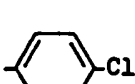
(1) képletű vegyület

1-{2-(6-klór-3-piridil-metialmin)-etil}-2-nitro-guanidin (1 g) és 0,35 g 37 %-os vizes formalin oldat katalitikus mennyiségű sósav és 20 ml víz elegyét 50 °C hőmérsékleten 1 óra hosszat keverjük. Hűtés után az oldószert csökkentett nyomáson az elegyből eltávolítjuk, és a visszamaradó kristályokat kloroformmal mosva 1-(6-klór-3-piridil-metil)-3-{1-(nitro-imino)-aminometil}-imidazolidint kapunk, amely 170 - 174 °C hőmérsékleten olvad.

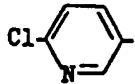
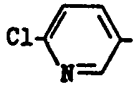
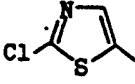
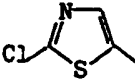
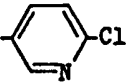
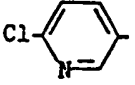
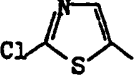
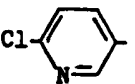
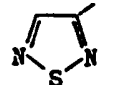
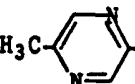
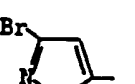
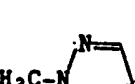
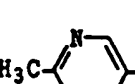
A fenti példa szerint számos vegyületet kapunk, melyeket

az 1. táblázatban szemléltetünk, ahol az 1. példa szerinti termék is szerepel.

1. Táblázat
(I) általános képletű vegyületek

Vegy.sz.	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	n	Y	Op. °C
1		H	H	H	H	H	2	NO ₂	170-174
2		H	H	H	H	H	3	NO ₂	
3		H	CH ₃	H	H	H	2	NO ₂	
4		H	CH ₃	CH ₃	H	H	2	NO ₂	
5		H	H	H	CH ₃	H	2	NO ₂	
6		H	H	H	CH ₃	CH ₃	3	NO ₂	
7		CH ₃	H	H	H	H	3	NO ₂	
8		H	CH ₃	H		H	2	NO ₂	
9		H		H	H	H	2	NO ₂	

1. Táblázat (folytatás)

Vegy. sz.	Z	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	n	Y	Op. °C
10		H	H	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	2	NO ₂	
11		H	H	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	3	NO ₂	
12		H	H	H	H	H	2	NO ₂	
13		H	H	H	-CH ₂ - 	H	2	NO ₂	
14		H	CCl ₃	H	H	H	2	NO ₂	
15		H	H	H	H	H	2	CN	
16		H	H	H	H	H	2	CN	
17		H	CCl ₂ CH ₃	H	H	H	2	NO ₂	
18		H	CF ₃	CH ₃	H	H	2	CN	
19		H	H	H	H	H	2	NO ₂	
20		H	CF ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	H	2	NO ₂	
21		H	H	H	H	H	2	NO ₂	

2. Példa

Kiindulási anyag szintézise

(2) képletű vegyület

3,7 g N-(6-klór-3-piridil-metil)-etilén-diamin, 2,7 g 3-nitro-2-metil-izotiokarbamid és 20 ml etanol elegyét 30 °C hőmérsékleten keverjük ameddig a metil-merkaptán fejlődés meg nem szűnik. Hűtés után az elvált kristályokat leszűrjük, és 1-{2-(6-klór-3-piridil-metilamino)-etil}-2-nitro-guanidint kapunk, amely 119 - 122 °C hőmérsékleten olvad.

Bioteszt példa

1. Példa

Nephotettix cincticeps (rizs kabócák) rovarral szemben rezisztenciát mutató foszfor organikus és karbamát típusú inszekticidekkel végzett bioteszt

Teszt készítmény:

oldószer: 3 tömegrész xilol

emulgeálószer: 1 tömegrész polioxietilén-alkil-fenil-éter

A hatóanyag-készítmény előállításához 1 tömegrész hatóanyagot összekeverünk fenti mennyiségű oldószerrel, amely a megadott mennyiségű emulgeálószerrel tartalmaz, és vízzel hígítjuk az elegyet.

12 cm-es átmérőjű cserepeket használunk, amelyekbe 10 cm-es rizs-palántákat ültettünk. Mindegyik rizspalántát tartalmazó cserépbe 10 ml vizes hatóanyag-oldatot permeteztünk. Ennek a hatóanyagnak előre meghatározott a koncentrációja.

Amikor az oldat felszáradt, a cserepeket befedtük egy 7

cm átmérőjű és 14 cm magas fémhálós, amelybe a foszfororganikus és karbamát típusú inszekticidekkel szemben rezisztenciát mutató 30 nőstény *Nephotettix cincticeps* fejet engedtünk, és minden cserepet állandó hőmérsékletű kamrába helyeztünk. 2 nap múlva az elpusztult rovarok számát meghatározva megkaptuk a rovarok mortalitását.

2. Tesztpélda

A foszfororganikus és karbamát típusú inszekticidekkel szemben rezisztens világító kabócák elleni teszt

Teszt módszer:

12 cm átmérőjű cserepeket használtunk, amelyekbe 10 cm magas rizspalántákat ültettünk.

Mindegyik rizspalánta növényre 10 ml vizes hatóanyag-oldatot permeteztünk, amely az 1. példa szerint előállítva előre meghatározott koncentrációban tartalmazza a hatóanyagot. Az oldat felszáradása után az egyes cserepeket lefedtük 7 cm átmérőjű és 14 cm magas fémhálós, melyekbe a foszfororganikus és karbamát típusú inszekticidekkel szemben rezisztens *Nilaparvata lugens* nevű barna világító kabócának 30 nőstényét engedték. Ezután a cserepeket állandó hőmérsékletű kamrába helyeztük, és 2 nap múlva meghatároztuk az elpusztult rovarok számát, és kiértékeljük a rovarok mortalitását.

Hasonló módon határoztuk meg a Sezirounka (kabóca, *Sogatella furcifera*) és a Himetobiunka (*Laodelphax striatellus*) mortalitást, melyek szintén rezisztensek a foszfororganikus peszticidekkel szemben.

A fenti 1. és 2. teszt példában az (I) képletű hatóanyagok közül az 1. táblázat 1. számú vegyületét használtuk, és az egyes rovarokra gyakorolt hatás 200 ppm-nél 100 %-osnak mondható.

Szabadalmi igénypontok

1. (I) általános képletű guanidin-származékok, ahol
- Z jelentése öt- vagy hattagú heterogyűrű, ahol a heterogyűrű atomja lehet oxigén-, kén-, nitrogénatom és a heterogyűrű maga szubsztituálva lehet, és
- R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport,
- R² jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil- vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport,
- R³ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil- vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport,
- R⁴ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 3 - 4 szénatomos alkenil-, 3 - 4 szénatomos alkinil-, adott esetben szubsztituált benzilcsoport vagy Z-C(R¹)H-, ahol Z és R¹ jelentése a fenti,
- R⁵ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 3 - 4 szénatomos alkenil-, 3 - 4 szénatomos alkinil-csoport, vagy adott esetben szubsztituált benzil- vagy Z-C(R¹)H-, ahol Z és R¹ jelentése a fenti,
- n értéke 2 vagy 3 és
- Y jelentése nitro- vagy cianocsoport.
2. Az 1. igénypont szerinti vegyületek, azzal jellemezve, hogy
- Z jelentése adott esetben klóratommal szubsztituált piridincsoport vagy adott esetben szubsztituált tiazol-

csoport,

- R¹ jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,
- R² jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport, triklór-
-metil-csoport vagy adott esetben klóratommal
szubsztituált fenilcsoport,
- R³ jelentése hidrogénatom, metilcsoport, triklór-
-metil-csoport vagy adott esetben klóratommal
szubsztituált fenilcsoport,
- R⁴ jelentése hidrogénatom, metil-, allil-, propargil-
-csoport vagy adott esetben klóratommal szubsztituált
benzilcsoport, vagy 2-klór-5-piridil-metil-csoport,
- R⁵ jelentése hidrogénatom, metilcsoport, allil-,
propargil- vagy adott esetben klóratommal szubsztituált
benzilcsoport, vagy 2-klór-5-piridil-metil-csoport,
- n értéke 2 vagy 3 és
- Y jelentése nitro- vagy cianocsoport.

3. Az 1. igénypont szerinti vegyületek, azzal jellemezve,
hogy

- Z jelentése 2-klór-5-piridil- vagy 2-klór-5-tiazolil-
-csoport,
- R¹ jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,
- R² jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,
- R³ jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,
- R⁴ jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,
- R⁵ jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,
- n értéke 2 vagy 3, és
- Y jelentése nitrocsoport.

4. Eljárás (I) általános képletű guanidin-származékok - ahol

Z jelentése öt- vagy hattagú heterogyűrű, ahol a heterogyűrű atomja lehet oxigén-, kén-, nitrogénatom és a heterogyűrű maga szubsztituálva lehet, és

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport,

R² jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil- vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport,

R³ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil- vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport,

R⁴ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 3 - 4 szénatomos alkenil-, 3 - 4 szénatomos alkinil-, adott esetben szubsztituált benzilcsoport vagy Z-C(R¹)H-, ahol Z és R¹ jelentése a fenti,

R⁵ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 3 - 4 szénatomos alkenil-, 3 - 4 szénatomos alkinil-csoport, vagy adott esetben szubsztituált benzil- vagy Z-C(R¹)H-, ahol Z és R¹ jelentése a fenti,

n értéke 2 vagy 3 és

Y jelentése nitro- vagy cianocsoport -

előállítására, azzal jellemezve, hogy egy (II) általános képletű vegyületet - ahol Z, R¹, R⁴, R⁵, n és Y jelentése a fenti - (III) általános képletű vegyületekkel reagáltatunk - ahol R², R³, jelentése a fenti - inert oldószer jelenlétében.

5. Inszekticid készítmények, azzal jellemezve, hogy ható-

anyagként legalább egy (I) általános képletű guanidin-származékot - ahol

Z jelentése öt- vagy hattagú heterogyűrű, ahol a heterogyűrű atomja lehet oxigén-, kén-, nitrogénatom és a heterogyűrű maga szubsztituálva lehet, és

R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport,

R² jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil- vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport,

R³ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 1 - 4 szénatomos halogén-alkil- vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport,

R⁴ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 3 - 4 szénatomos alkenil-, 3 - 4 szénatomos alkinil-, adott esetben szubsztituált benzilcsoport vagy Z-C(R¹)H-, ahol Z és R¹ jelentése a fenti,

R⁵ jelentése hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkil-, 3 - 4 szénatomos alkenil-, 3 - 4 szénatomos alkinil-csoport, vagy adott esetben szubsztituált benzil- vagy Z-C(R¹)H-, ahol Z és R¹ jelentése a fenti,

n értéke 2 vagy 3 és

Y jelentése nitro- vagy cianocsoport -

tartalmaznak a szokásos szilárd vagy folyékony hordozókkal és adott esetben felületaktív anyagokkal összekeverve.

6. Eljárás rovar irtására, azzal jellemezve, hogy egy (I) általános képletű guanidin-származékot a rovarra és/vagy környezetébe felviszünk.

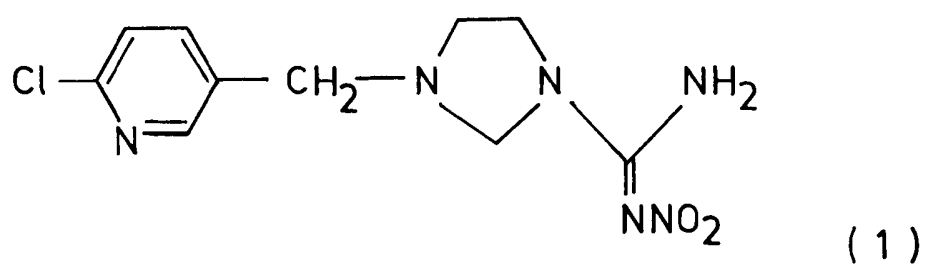
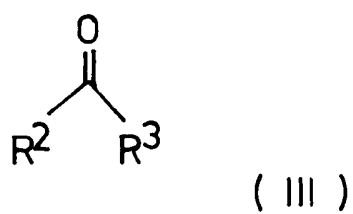
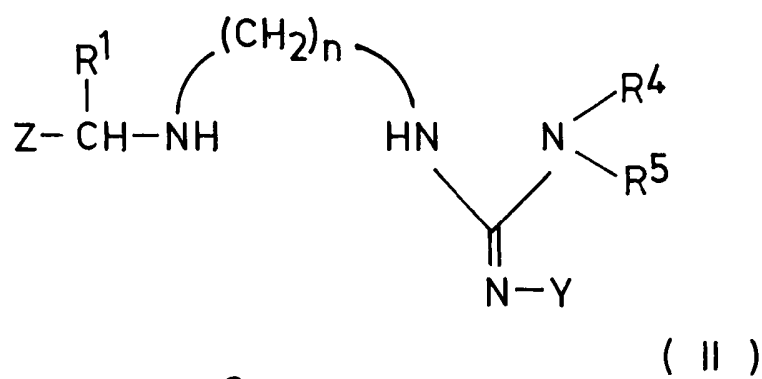
7. (I) általános képletű guanidin-származékok alkalmazása rovar irtására.

8. Eljárás inszekticid készítmények előállítására, azzal jellemezve, hogy egy (I) általános képletű guanidin-származékot segédanyagokkal és/vagy felületaktív anyagokkal összekeverünk.

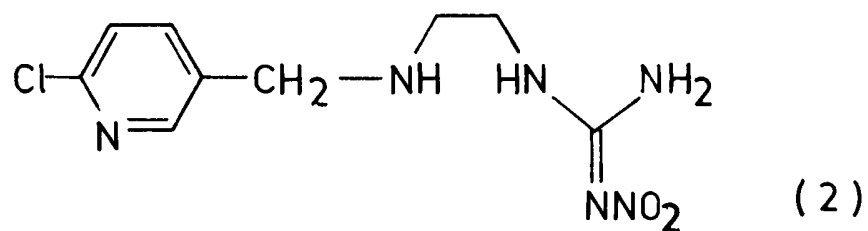
A meghatalmazott:

+ 2. rész
Radm...

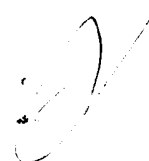
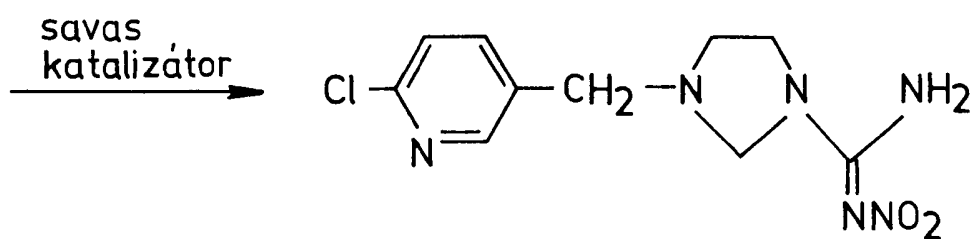
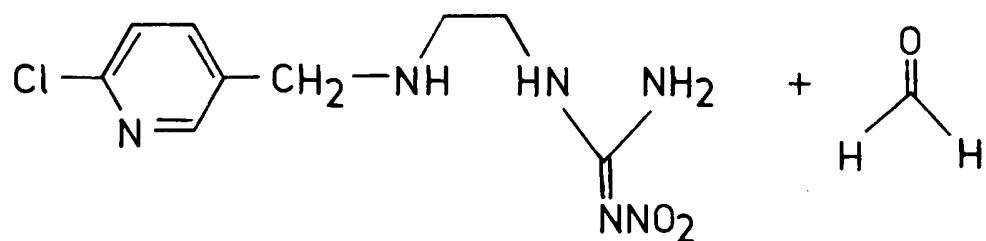
5. rész
B21



152-



1. reakcióvázlat



BS