PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3660-98

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09. 05. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.05.96, 11.11.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/9609978, 96/9623437**

(33) Země priority: **GB, GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 02. 99**
(Věstník č. 2/99)

(86) PCT číslo: **PCT/GB97/01259**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/43286**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6]:
C 07 D 451/02
A 01 N 43/90

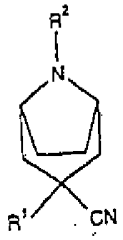
(71) Přihlašovatel:
ZENECA LIMITED, London, GB;

(72) Původce:
Salmon Roger, Bracknell, GB;
Hotson Matthew Brian, Bracknell, GB;

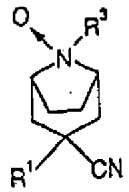
(74) Zástupce:
Traplová Jarmila JUDr., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

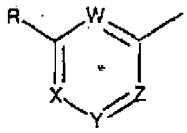
(54) Název přihlášky vynálezu:
Bicyklické aminy jako insekticidy

(57) Anotace:
Sloučeniny obecného vzorce I a II, kde R^1 znamená skupinu obecného vzorce A, kde každý ze substituentů W, X, Y a Z znamená buď skupinu CR nebo atom dusíku, za předpokladu, že ne více než dva ze substituentů W, X, Y a Z znamenají atom dusíku a kde každé přítomné R má specifický význam. Sloučeniny mají užitečné insekticidní vlastnosti.



(I)





CZ 3660-98 A3

176 506/JT

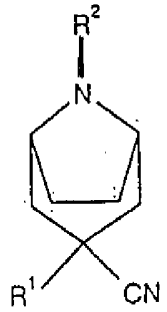
Bicyklické aminy jako insekticidy

Oblast techniky

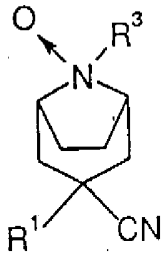
Vynález se týká nových bicyklických aminů, způsobů jejich přípravy, insekticidních prostředků obsahujících tyto aminy a způsobů hubení a kontrolování hmyzích škůdců těmito prostředky.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce I a obecného vzorce II

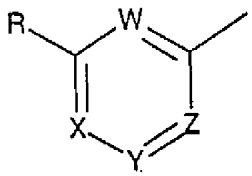


(I)



(II)

kde R^1 znamená skupinu obecného vzorce A



(A)

kde každý ze substituentů W, X, Y a Z znamená buď skupinu CR nebo atom dusíku, za předpokladu, že ne více než dva ze substituentů W, X, Y a Z znamenají atom dusíku a kde každé přítomné R je nezávisle vybráno ze skupiny zahrnující atom vodíku, atomy halogenu, kyanoskupinu, aminoskupinu, hydrazinoskupinu, acylaminoskupinu, hydroxyskupinu, alkylovou skupinu,

hydroxyalkylovou skupinu, alkoxyskupinu, halogenalkylovou skupinu, halogenalkoxyskupinu, alkenylovou skupinu, alkenyloxyskupinu, alkoxyalkenylovou skupinu, alkinylovou skupinu, karboxylickou acylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu, arylovou skupinu a heterocyklylovou skupinu, přičemž tyto skupiny obsahují až do 6 atomů uhlíku, a kde R^2 znamená skupinu XR^3, kde X znamená atom kyslíku nebo skupinu NR^4, kde R^3 a R^4 jsou individuálně vybrány ze skupiny zahrnující atom vodíku nebo skupinu vybranou ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu, arylovou skupinu, heteroarylovou skupinu, aralkylovou skupinu, heteroarylalkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, aralkenylovou skupinu, alkinylovou skupinu, heterocyklylalkylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu a karboxylickou acylovou skupinu, přičemž tyto skupiny obsahují od 1 do 15 atomů uhlíku a jsou popřípadě substituovány jedním nebo více substituenty vybranými ze skupiny zahrnující atom halogenu, kyanoskupinu, karboxylovou skupinu, karboxylickou acylovou skupinu, karbamoylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu, alkoxyskupinu, alkylendioxyskupinu, hydroxyskupinu, nitroskupinu, halogenalkylovou skupinu a alkylovou skupinu, a jejich soli s kyselinami a kvarterní amoniové soli a jejich N-oxidy.

R^1 znamená s výhodou atomem halogenu substituovanou fenylovou skupinu, pyridylovou skupinu nebo diazinylovou skupinu.

Výhodnými jsou sloučeniny obecného vzorce I a obecného vzorce II, kde R^1 znamená popřípadě atomem halogenu substituovanou fenylovou skupinu nebo popřípadě atomem halogenu substituovanou pyridylovou skupinu, pyridazinylovou skupinu nebo pyrazinylovou skupinu a každý ze substituentů R^3 a R^4 (je-li přítomen) znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu, alkinylovou skupinu, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, pyridylmethylovou skupinu, thienylmethylovou skupinu, thiazolylmethylovou skupinu, které mohou být popřípadě substituovány

jednou nebo více alkylovými skupinami, alkoxyskupinami, alkoxykarbonylovými skupinami, kyanoskupinami, popřípadě substituovanými alkansulfonylovými skupinami nebo atomy halogenu, a jejich soli s kyselinami.

Jednou zvláště výhodnou skupinou sloučenin jsou sloučeniny, kde R^1 znamená popřípadě atomem halogenu substituovanou fenylovou skupinu nebo pyridylovou skupinu, X znamená atom kyslíku a R^3 znamená alkylovou skupinu obsahující až do 4 atomů uhlíku.

Specielně výhodnou skupinou sloučenin jsou sloučeniny, kde R^1 znamená 5-halogenpyrid-3-ylskupinu, X znamená atom kyslíku a R^3 znamená alkylovou skupinu.

Specifické sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu jsou uvedeny v tabulce I, kde jsou uvedeny významy pro R^1 a R^2 pro každou sloučeninu.

Tabulka I

číslo	R^1	R^2
1	5-chlorpyrid-3-yl	methoxy
2	3,5-difluorfenyl	methoxy
3	2,3-difluorfenyl	methoxy
4	pentafluorfenyl	methoxy
5	2,3-dichlorfenyl	methoxy
6	5-chlorpyrid-3-yl	benzyloxy
7	4-methoxyfenyl	benzyloxy
8	fenyl	benzyloxy
9	3,5-difluorfenyl	hydroxy
10	3,5-difluorfenyl	benzyloxy
11	3,5-difluorfenyl	dimethylamino
12	3,5-difluorfenyl	fenylamino
13	3,5-difluorfenyl	3-methylbenzylamino
14	3,5-difluorfenyl	4-chlorbenzyloxy
15	5-brompyrid-3-yl	methoxy
16	5-chlorpyrid-3-yl	allyloxy

17	5-chlorpyrid-3-yl	propargyloxy
18	5-chlorpyrid-3-yl	dimethylamino
19	5-chlorpyrid-3-yl	fenylamino
20	5-chlorpyrid-3-yl	amino
21	5-chlorpyrid-3-yl	hydroxy
22	5-chlorpyrid-3-yl	t-butoxykarbonylamino
23	5-chlorpyrid-3-yl	2,2-difluorethoxy
24	5-chlorpyrid-3-yl	2-methylpropoxy
25	5-chlorpyrid-3-yl	acetoxy
26	5-chlorpyrid-3-yl	acetylamino
27	5-methoxypyrid-3-yl	methoxy
28	5-chlorpyrid-3-yl	benzoyloxy
29	6-chlorpyridazin-3-yl	methoxy
30	6-chlorpyrazin-3-yl	methoxy
31	5-brompyrimid-4-yl	methoxy

Specifické sloučeniny obecného vzorce II podle vynálezu jsou uvedeny v tabulce II, kde jsou uvedeny významy pro R^1 a R^3.

Tabulka II

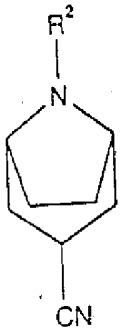
číslo	R^1	R^3
32	5-chlorpyrid-3-yl	methyl
33	5-chlorpyrid-3-yl	benzyl
34	5-chlorpyrid-3-yl	2,2-difluorethyl
35	5-chlorpyrid-3-yl	2-methylpropyl

Je nutno si uvědomit, že bicyklické aminy obecného vzorce I jsou schopné existovat ve více než jedné isomerní formě, protože skupiny R^1 a R^2 mohou být umístěny buď v poloze exo nebo v poloze endo a vynález tak zahrnuje jak exo formy tak endo formy a jejich směsi a také jakékoliv další isomerní varianty vzniklé z cis a trans substituce nebo chirálních center přítomných v buď R^1 nebo R^2.

Vhodnými solemi s kyselinami jsou soli s anorganickou kyselinou, jako je kyselina chlorovodíková, kyselina bromovodíková, kyselina sírová, kyselina dusičná a kyselina fosforečná, nebo s organickou karboxylovou kyselinou, jako je kyselina oxalová, kyselina vinná, kyselina mléčná, kyselina butanová, kyselina toluylová, kyselina hexanová a kyselina ftalová, nebo se sulfonovými kyselinami, jako je kyselina methansulfonová, kyselina benzensulfonová a kyselina toluensulfonová.

Přípravu sloučenin obecného vzorce I lze provádět jedním nebo více následujícími syntetickými postupy, které jsou popsány níže a ilustrovány v příkladech provedení vynálezu.

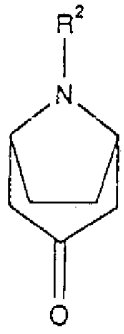
Sloučeniny obecného vzorce I lze připravit ze sloučenin obecného vzorce VI



(VI)

reakcí s vhodnou basí, jako je lithiumdiisopropylamid (LDA) a potom reakcí s arylhalogenidem nebo s heteroarylhalogenidem (R^1Hal).

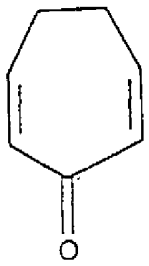
Sloučeniny obecného vzorce VI lze připravit reakcí sloučenin obecného vzorce VIII



(VIII)

s arensulfonylmethylisokyanidem, jako je tosylmethylisokyanid, v přítomnosti vhodné base, jako je ethoxid draselný.

Sloučeniny obecného vzorce VIII lze připravit Robinsonovou tropinonovou syntesou, viz například J. Chem. Soc., 1917, 111, 762. Alternativně lze sloučeniny obecného vzorce VIII připravit z cyklohepta-2,6-dienonu vzorce XI

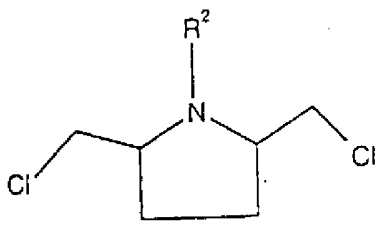


(XI)

reakcí s aminem (R^2NH_2) podobným způsobem, jak je popsáno v Tetrahedron, 1973, 155, Bull. Chem. Soc., Jpn., 1971 44, 1708 a J. Org. Chem., 1971, 36, 1718.

Jiným postupem se mohou sloučeniny obecného vzorce I, kde R^2 znamená skupinu XR^3, připravit z odpovídajících sloučenin, kde R^2 znamená atom vodíku, jejichž příprava je popsána v mezinárodní patentové přihlášce WO 96/37 494, reakcí s peroxidem, jako je dimethyldioxiran, za vzniku sloučenin obecného vzorce I, kde R^2 znamená hydroxyskupinu, které se potom mohou nechat reagovat se sloučeninami R^3-L, kde je snadno nahraditelný atom nebo skupina, jako je atom halogenu nebo mesylátová nebo tosylátová skupina. Při variantě tohoto postupu se může sloučenina obecného vzorce I, kde R^2 znamená atom vodíku, nechat reagovat s diacylperoxidem, jako je benzoylperoxid, a vzniklý ester se hydrolysuje za vzniku sloučeniny, kde R^2 znamená hydroxyskupinu.

Alternativně lze sloučeniny obecného vzorce I připravit reakcí sloučeniny obecného vzorce IX



(IX)

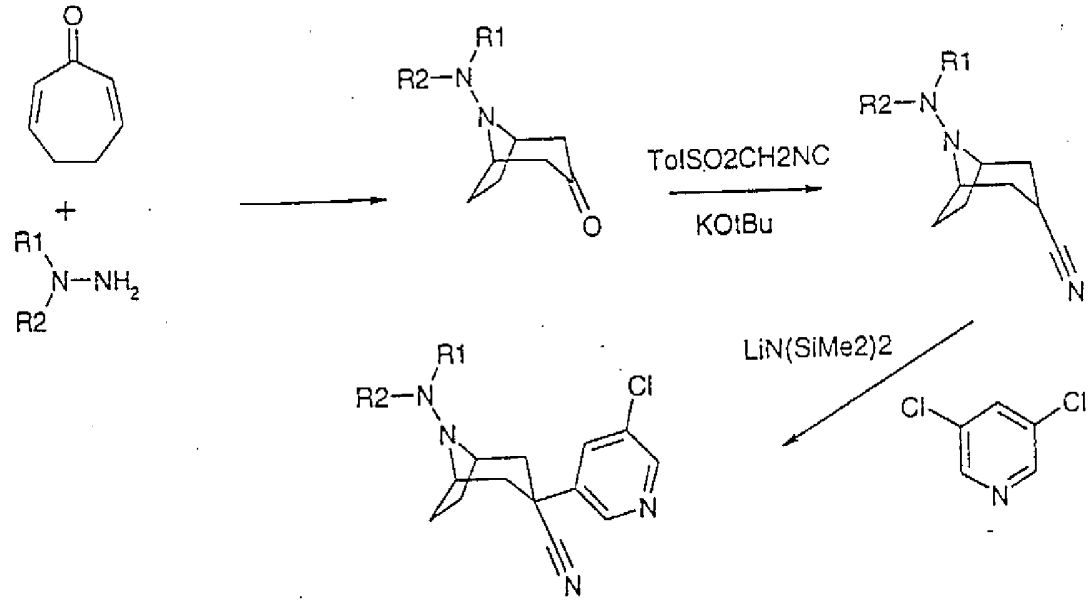
s arylacetonitrilem nebo heteroarylacetonitrilem obecného vzorce X

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}CN \qquad (X)$$

v přítomnosti vhodné base, jako je hydrid sodný, jak je popsáno v J. Med. Chem., 1975, 18, 496.

Pro přípravu sloučenin obecného vzorce I, kde R^2 znamená aminoskupinu nebo substituovanou aminoskupinu, lze použít následující postupy.

N,N-dialkylhydraziny se mohou nechat reagovat s cyklohepta-2,6-dienonem za vzniku 8-dialkylamino-8-aza[3,2,1]oktan-3-onů. Tyto sloučeniny se potom mohou nechat převést na požadované produkty obecného vzorce I, jako je exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-N',N'-dimethylamino-8-azabicyklo-[3,2,1]oktan, (1), níže uvedeným postupem.



Další postup používá reakci sloučeniny obecného vzorce I, kde R^2 znamená atom vodíku, s vhodným aminačním činidlem, jako je O-2,4-dinitrofenylhydroxylamin, jak je ilustrováno reakcí například exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-azabicyklo-[3,2,1]oktanu s tímto činidlem v přítomnosti vhodné base, jako

je diisopropylethylamin, v rozpouštědle, jako je tetrahydrofuran, při teplotě 65 °C po dobu několika hodin.

Při dalším postupu se může sloučenina obecného vzorce I, kde R^2 znamená atom vodíku, nechat reagovat s N-terc.butoxykarbonyloxiridazinem za vzniku sloučeniny, kde R^2 znamená terc.butoxykarbonylaminoskupinu, která se potom převede na sloučeninu obecného vzorce I, kde R^2 znamená aminoskupinu (J. Vidal, L. Guy, S. Sterin, A. Collet J. Org. Chem., 58, (1993), 18, 4791 a J. Vidal, S. Damestoy, S. Sterin, A. Collet Tetrahedron Lett., 36, (1995), 9, 1439). Tak například se může exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-azabicyklo[3,2,1]oktan nechat reagovat s terc.butyloxykarbamoylfenyloxiridazinem za vzniku exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-terc.butyloxykarbamoyl-8-azabicyklo[3,2,1]oktanu. Ten se může transformovat vhodnou kyselinou, jako je kyselina trifluoroctová, a potom basí, jako je vodný hydroxid sodný, na exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-amino-8-azabicyklo[3,2,1]oktan.

Aminoskupina se potom může dále derivatisovat, například acylovat nebo alkylovat za vzniku dalších sloučenin obecného vzorce I.

N-oxidy obecného vzorce II lze připravit jako vedlejší produkty v určitých postupech uvedených výše. Lze je také specificky připravit alkylací sloučenin obecného vzorce I, kde R^2 znamená hydroxyskupinu, v přítomnosti solí stříbra, jako je uhličitan stříbrný.

Sloučeniny obecného vzorce VI nebyly dosud popsány. Podstatou vynálezu jsou proto dále sloučeniny obecného vzorce VI, kde R^2 má jakýkoliv z významů uvedených výše.

Dále je podstatou vynálezu způsob hubení hmyzu a podobných škůdců na místech jejich výskytu, který spočívá v tom, že se na na tato místa nebo na škůdce aplikuje insekticidně účinné množství insekticidního prostředku obsahujícího sloučeniny obecného vzorce I nebo jejich sole s kyselinami.

Sloučeniny obecného vzorce I a jejich sole s kyselinami lze použít k hubení a kontrole zamoření hmyzími škůdci, jako jsou Lepidoptera, Diptera, Homoptera a Coleoptera (včetně Diabrotica, to jsou škůdci na kořenech kukuřice) a také ostatní bezobratlí škůdci, například roztoči. Hmyzími škůdci a roztoči, které lze hubit a kontrolovat použitím sloučenin podle vynálezu, jsou škůdci spojení se zemědělstvím (kterýžto termín zahrnuje pěstování plodin pro potravu a produktů z vláken), zahradnictvím a zvířecím hospodářstvím, lesnictvím, skladováním produktů rostlinného původu, jako jsou ovoce, zrno a dřevo, a také škůdci spojení s přenášením chorob lidí a zvířat. Jako příklady druhů hmyzích škůdců a roztočů, které lze hubit sloučeninami podle vynálezu, lze uvést:

Myzus persicae (mšice broskovoňová), Aphis gossypii (mšice bavlníková), Aphis fabae (mšice maková), Aedes aegypti (komár), Anopheles spp. (moskyti), Culex spp. (moskyti), Dysdercus fasciatus, Musca domestica (mouchá domácí), Pieris brassicae (bělásek zelný), Plutella xylostella (předivka), Phaedon cochleariae (mandelinka), Aonidiella spp. (štítěnkovití), Trialeurodes spp. (molice), Bemisia tabaci (molice), Blatella germanica (rus domácí), Periplaneta americana (šváb), Blatta orientalis (šváb), Spodoptera littoralis (škůdce bavlny), Heliothis virescens (škůdce tabáku), Chortiocetes terminifera (saranče), Diabrotica spp., Agrotis spp. (housenky), Chilo partellus (kukuřičný škůdce), Nilaparvata lugens, Nephotettix cincticeps (pidikřísek), Panonychus ulmi (roztoč), Panonychus citri (roztoč), Tetranychus urticae (sviluška snovací), Tetranychus cinnabarinus (sviluška), Phyllcoptruta oleivora (roztoč), Polyphagotarsonemus latus (roztoč) a Brevipalpus spp. (roztoči).

Pro aplikaci sloučenin obecného vzorce I na místo výskytu nematodů, hmyzu nebo roztočů nebo na rostlinu podezřelou z napadení nematody, hmyzem nebo roztoči se sloučenina obvykle

formuluje do prostředku, který kromě sloučenin obecného vzorce I obsahuje vhodná inertní ředidla nebo nosiče a/nebo povrchově aktivní činidla. Množství prostředku obvykle aplikovaného ke kontrole nematodů je takové, že se aplikuje účinná látka od 0,01 do 10 kg na hektar, s výhodou od 0,1 do 6 kg na hektar.

Prostředky se mohou aplikovat na půdu, na rostliny nebo semena, na místo výskytu škůdců nebo na lokalitu škůdců ve formě poprašovacích prášků, smáčitelných prášků, granulí (pomalu nebo rychle se uvolňujících), emulsních nebo suspensních koncentrátů, kapalných roztoků, emulsí, povlaků semen, formulací vytvářejících mlhu nebo kouř nebo prostředků s kontrolovaným ovolňováním, jako jsou mikroenkapsulované granule nebo suspense.

Poprašovací prášky se připravují smísením účinné látky s jedním nebo více jemně rozmělněnými pevnými nosiči a/nebo ředidly, například s přírodními hlinkami, kaolinem, pyrofylitem, bentonitem, oxidem hlinitým, montmorillonitem, křemelinou, křídou, diatomickými hlinkami, fosforečnany vápenatými, uhličitany vápenatými a uhličitany hořečnatými, sírou, vápencem, moučkami, talkem a dalšími organickými a anorganickými pevnými nosiči.

Granule se připravují buď absorbováním účinné látky do porésního granulovaného materiálu, například do pemzy, attapulgitových hlinek, Fullerových hlinek, křemeliny, diatomických hlinek, mletých zbytků kukuřičných klasů a podobně, nebo do tvrdých jádrových materiálů, jako jsou písky, silikáty, minerální uhličitany, sulfáty, fosfáty a podobně. Činidla, která se obvykle používají k usnadnění impregnace, vázání nebo povlékání pevných nosičů účinnou látkou, zahrnují alifatická a aromatická ropná rozpouštědla, alkoholy, polyvinylacetáty, polyvinylalkoholy, ethery, ketony, estery, dextriny, cukry a rostlinné oleje. Mezi ně lze též zahrnout další přídavné látky, jako emulgační činidla, smáčecí činidla nebo dispergační činidla.

Lze také použít mikroenkapsulované formulace (mikroenkapsulované suspense CS) nebo další formulace s kontrolovaným uvolňováním, zejména pro pomalé uvolňování během doby a pro ošetření semen.

Alternativně mohou být prostředky ve formě kapalných přípravků, které se dají použít jako lázně, zavlažovací přísady nebo spreje, které jsou obvykle vodnými dispersemi nebo emulsemi účinné látky v přítomnosti jednoho nebo více známých smáčecích činidel, dispergačních činidel nebo emulgačních činidel (povrchově aktivních látek). Prostředky, které se mají použít ve formě vodných disperzí nebo emulsí se obvykle dodávají ve formě emulgovatelných koncentrátů (EC) nebo suspensních koncentrátů (SC) obsahujících vysoký podíl účinné látky nebo účinných látek. Emulsní koncentrát je homogenní kapalná směs obvykle obsahující účinnou látku rozpuštěnou ve v podstatě netěkavém organickém rozpouštědle. Suspensní koncentrát je disperse jemně rozmělněných částic pevné účinné látky ve vodě. Při aplikaci se tyto koncentráty ředí vodou a obvykle se aplikují postřikem na plochu, která se má ošetřit.

Vhodnými kapalnými rozpouštědly pro emulsní koncentráty jsou methylketon, methylisobutylketon, cyklohexanon, xyleny, toluen, chlorbenzen, parafiny, petrolej, bílý olej, alkoholy (například butanol), methylnaftalen, trimethylbenzen, trichlorethylen, N-methyl-2-pyrrolidon a tetrahydrofurfuryl-alkohol (THFA).

Smáčecí činidla, dispergační činidla a emulgační činidla mohou být kationtového, aniontového nebo neionogenního typu. Vhodnými činidly kationtového typu jsou například kvarterní amoniové sloučeniny, například cetyltrimethylamoniumbromid. Vhodnými činidly aniontového typu jsou například mýdla, soli alifatických monoesterů kyseliny sírové, například laurylsulfát sodný, soli sulfonovaných aromatických sloučenin, například dodecylbenzensulfonát sodný, lignosulfonát sodný,

vápenatý nebo amonný, nebo butylnaftalensulfonát, a směs sodných solí diisopropylnaftalensulfonátu a triisopropylnaftalensulfonátu. Vhodnými činidly neionogenního typu jsou například kondensační produkty ethylenoxidu s mastnými alkoholy, jako jsou oleylalkohol nebo cetylalkohol, nebo s alkylfenoly, jako jsou oktylfenol, nonylfenol a oktylkresol. Dalšími neionogenními činidly jsou parciální estery odvozené od anhydridů mastných kyselin s dlouhým řetězcem a hexitolu, kondensační produkty těchto uvedených parciálních esterů s ethylenoxidem a lecithiny.

U těchto koncentrátů se často vyžaduje, aby byly stálé při skladování po prodlouženou dobu a aby po skladování byly schopny být ředěny vodou na formu vodných přípravků, které zůstávají homogenními po dostatečnou dobu a bylo je možno aplikovat běžným postřikovacím zařízením. Tyto koncentráty mohou obsahovat 10 až 85 % hmotnostních účinné látky nebo účinných látek. Po zředění na formu vodných přípravků mohou tyto přípravky obsahovat různá množství účinné látky v závislosti na účelu, pro který mají být použity.

Sloučeniny obecného vzorce I lze také formulovat jako prášky (suché ošetřování semen DS nebo vodou dispergovatelný prášek WS) nebo kapaliny (tekutý koncentrát FS, kapalné ošetřování semen LS nebo mikroenkapsulovaná suspense CS) pro použití při ošetřování semen.

Při použití se prostředky aplikují na hmyzí škůdce, na místa jejich výskytu, okolí výskytu škůdců nebo na rostoucí rostliny podléhající zamoření těmito škůdci jakýkoliv známým způsobem aplikace pesticidních prostředků, například poprašováním, postřikováním nebo zabudováním do granulí.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být jedinou účinnou látkou v prostředku nebo mohou být popřípadě smíseny s jednou nebo více dalšími účinnými látkami, jako jsou insekticidy, synergisty, herbicidy, fungicidy nebo regulátory růstu rostlin.

Vhodnými dalšími účinnými látkami pro zabudování do směsi se sloučeninou obecného vzorce I mohou být sloučeniny, které rozšiřují spektrum účinnosti prostředků podle vynálezu nebo zvyšují jejich persistenci v místě výskytu škůdců. Mohou synergisovat účinnost sloučeniny obecného vzorce I nebo doplňovat její účinnost, například zvýšením rychlosti účinku nebo předcházením odpuzování. Kromě toho vícesložkové směsi tohoto typu mohou pomáhat překonat nebo předejít vývinu resistence na jednotlivé složky. Výběr další zvláštní účinné látky závisí na zamýšleném použití směsi a na typu požadovaného doplňkového působení. Jako příklady vhodných insekticidů lze uvést:

a) pyrethroidy, jako je permethrin, esfenvalerát, deltamethrin, cyhalothrin, zejména lambda-cyhalothrin, biphenthrin, fenpropathrin, cyfluthrin, tefluthrin, pyrethroidy bezpečné pro ryby, například ethofenprox, přírodní pyrethrin, tetramethrin, s-bioallethrin, fenfluthrin, prallethrin a 5-benzyl-3-furylmethyl-(E)-(1R,3S)-2,2-dimethyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenmethyl)cyklopropankarboxylát,

b) organofosfáty, jako jsou profenofos, sulprofos, methylparathion, azinphos-methyl, demeton-s-methyl, heptenophos, thiometon, fenamiphos, monocrotophos, profenophos, triazophos, methamidophos, dimethoat, phosphamidon, malathion, chloropyrifos, phosalon, terbufos, fensulfothion, fonofos, phorat, phoxim, pyrimiphos-methyl, pyrimiphos-ethyl, fenitrothion nebo diazinon,

c) karbamáty (včetně arylkarbamátů), jako jsou pirimicarb, cloethocarb, carbofuran, furathiocarb, ethiofencarb, aldicarb, thiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur nebo oxamyl,

d) benzoylmočoviny, jako jsou triflumuron nebo chlorfluazuron,

e) organické sloučeniny cínu, jako jsou cyhexatin, fenbutatin oxid, azocyclotin,

f) makrolidy, jako jsou avermektiny nebo milbemyciny, například jako jsou abamectin, ivermectin a milbemycin,

g) hormony a feromony,

h) organické chlorované sloučeniny, jako jsou benzenhexachlorid, DDT, chlordan nebo dieldrin,

i) amidiny, jako jsou chlordimeform nebo amitraz,

j) vykuřovací činidla,

k) imidacloprid.

Ve směsi lze popřípadě použít kromě většiny z chemických tříd insekticidů uvedených výše jiné insekticidy mající zvláštní účel použití podle zamýšleného použití směsi. Například lze použít selektivní insekticidy pro jednotlivé plodiny, například specifické insekticidy pro zavrtávače pro použití v rýži, jako jsou cartap nebo buprofezin. Alternativně lze uvést insekticidy specifické pro jednotlivé druhy nebo stadia hmyzu, například ovolarvicidy, jako jsou chlofentezin, flubenzimin, hexythiazox a tetradifon, motilicidy, jako jsou dicofol nebo propargit, akaricidy, jako jsou bromopropylat, chlorobenzilat, nebo regulátory růstu, jako jsou hydramethylron, cyromazin, methopren, chlorofluazuron a diflubenzuron.

Jako příklady vhodných synergistů pro použití v prostředcích lze uvést piperonylbutoxid, sesamax, safroxan a dodecylimidazol.

Vhodnost herbicidů, fungicidů a regulátorů růstu rostlin, které se používají v prostředcích podle vynálezu, závisí na zamýšleném cíli a požadovaném účinku.

Jako příklad selektivního herbicidu pro rýži, který může být použit, lze uvést propanil, jako příklad regulátoru růstu rostlin pro použití v bavlně lze uvést "Pix" a jako příklady fungicidů pro použití v rýži lze uvést blasticidy, jako je blasticidin-S. Poměr sloučenin obecného vzorce I k dalším účinným látkám ve směsi závisí na určitých faktorech, včetně cíle, požadovaného účinku směsi a podobně. Avšak obecně se

další účinná látka směsi aplikuje v množství běžně používaném nebo mírně nižším, dochází-li k synergismu.

Předložený vynález je blíže objasněn následujícími příklady. Příklady 1 až 10 popisují přípravu řady sloučenin obecného vzorce I. Příklady 11 až 17 popisují formulace vhodné pro aplikaci sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu. Následující látky jsou uváděny pod svými registrovanými obchodními známkami a mají následující složení.

registrovaná obchodní známka	složení
Synperonic NP8 Synperonic NP13 Synperonic OP10	kondensát nonylfenolu a ethylenoxidu
Aromasol H	alkylbenzenové rozpouštědlo
Solvesso 200	inertní organické ředidlo
Keltrol	polysacharid

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Tento příklad popisuje přípravu exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-methoxy-8-azabicyklo[3,2,1]oktanu

K míchané suspensi O-methylhydroxylaminhydrochloridu (2,32 g) v isopropylalkoholu (25 ml) se přidá po kapkách N,N-diisopropylethylamin (14,5 ml). Po 30 minutách se po kapkách přidá cyklohepta-2,6-dienon (3,0 g) v isopropylalkoholu (5 ml). Po 24 hodinách se přidá N,N-diisopropylethylamin (4,9 ml). Po 6 hodinách se směs nechá stát přes noc při teplotě místnosti. Směs se odpaří za sníženého tlaku, přidá se diethylether a vzniklá směs se extrahuje 2M kyselinou chlorovodíkovou (3 x). Spojené vodné frakce se promyjí diethyletherem (3 x), zneutralisují se hydroxidem sodným a extrahují se diethyletherem (3 x). Spojené extrakty se promyjí roztokem chloridu sodného, vysuší se ($MgSO_4$) a odpaří se za

sníženého tlaku. Destilací za pomoci kuličkového chladiče se získá 8-methoxy-8-azabicyklo[3,2,1]oktan-3-on (0,86 g). K míchané suspensi terc.butoxidu draselného (2,17 g) v 1,2-dimethoxyethanu (10 ml) se přidává tosylmethylisokyanid (2,52 g) takovou rychlostí, aby se teplota udržovala pod 10 °C. Po 45 minutách se po kapkách přidá 8-methoxy-8-azabicyklo-[3,2,1]oktan-3-on (1,0 g) v 1,2-dimethoxyethanu (10 ml). Po 30 minutách se směs nechá ohřát na teplotu místnosti. Po 4 hodinách se směs nechá stát při teplotě místnosti přes noc a potom se přidá voda. Vzniklá směs se extrahuje ethylacetátem (3 x) a spojené extrakty se promyjí roztokem chloridu sodného, vysuší se ($MgSO_4$) a odpaří se za sníženého tlaku. Chromatografií [SiO_2, hexan:ethylacetát (90:10)] se získá exo-3-kyan-8-methoxy-8-azabicyklo[3,2,1]oktan (0,40 g). K míchanému roztoku exo-3-kyan-8-methoxy-8-azabicyklo[3,2,1]-oktanu (0,40 g) a 3,5-dichlorpyridinu (0,358 g) v tetrahydrofuranu (5 ml) se při teplotě 0 °C přidá po kapkách lithiumbis-(trimethylsilyl)amid (2,42 ml 1 M roztoku v tetrahydrofuranu). Po 1 hodině se směs nechá ohřát na teplotu místnosti. Po 5 hodinách se přidá voda a směs se extrahuje ethylacetátem (3 x). Spojené extrakty se promyjí roztokem chloridu sodného, vysuší se ($MgSO_4$) a odpaří se za sníženého tlaku. Preparativní chromatografií v tenké vrstvě [SiO_2, ethylacetát] se získá exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-methoxy-8-azabicyklo-[3,2,1]oktan (0,192 g), teploty tání 107,5 až 108,5 °C.

Příklad 2

Tento příklad popisuje přípravu exo-3-(5-chlorpyrid-3--yl)-endo-3-kyan-8-benzyloxy-8-azabicyklo[3,2,1]oktanu

K suspensi hydrogenfosforečnanu dvojsodného (5,74 g) v tetrahydrofuranu (20 ml) se přidá exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)--endo-3-kyan-8-azabicyklo[3,2,1]oktan (odkaz 1) (2,00 g). Směs se míchá při teplotě místnosti a během 15 minut se přidává po

kapkách roztok dibenzoylperoxidu (3,07 g, 70% stabilisovaný vodou) v tetrahydrofuranu (30 ml). Směs se míchá po dobu 24 hodin, zpracuje se metabisulfitem sodným a rozdělí se mezi nasycený vodný uhličitan sodný a ethylacetát. Organická frakce se oddělí, vodná frakce se dále extrahuje třikrát ethylacetátem a spojené organické frakce se vysuší (síranem hořečnatým) a odpaří se za sníženého tlaku, čímž se získá špinavě bílá pevná látka, 3,89 g. Tato pevná látka se frakcionuje chromatografií (oxid křemičitý, 10% až 30% ethylacetát/hexan) a získá se požadovaný produkt ve formě bezbarvé pevné látky, 2,56 g, teploty tání 153 až 155 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$) 2,25-2,80 (8H, m), 4,00-4,20 (2H, široký m), 7,40-7,50 (2H, m), 7,55-7,65 (1H, m), 7,85 (1H, t), 7,90-8,10 (2H, m), 8,55 (1H, s), 8,75 (1H, d).

Příklad 3

Tento příklad popisuje přípravu exo-3-(5-chlorpyrid-3--yl)-endo-3-kyan-8-hydroxy-8-azabicyklo[3,2,1]oktanu

Produkt podle příkladu 2 (2,58 g) se během 15 minut přidává po částech k roztoku hydroxidu draselného (0,59 g) v methanolu (50 ml) za míchání při teplotě místnosti a v atmosféře dusíku. Vzniklá suspense se míchá po dobu 2 hodin a získá se žlutý roztok a ponechá se po dobu 18 hodin. Methanol se odpaří za sníženého tlaku a zbytek se rozdělí mezi ethylacetát a vodu (10 ml). Organická frakce se oddělí, vodná frakce se reextrahuje třikrát ethylacetátem, spojené organické frakce se vysuší (síranem hořečnatým) a odpaří se za sníženého tlaku, čímž se získá bezbarvá pevná látka, 1,99 g. Tato pevná látka se extrahuje horkým hexanem (3 x 100 ml), nerozpustná pevná látka se z roztoku odfiltruje a vysuší se za sníženého tlaku, čímž se získá požadovaný produkt ve formě bezbarvé pevné látky, 1,71 g.

Příklad 4

Tento příklad popisuje přípravu exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-hydroxy-8-azabicyklo[3,2,1]oktanu

Exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-azabicyklo-[3,2,1]oktan (odkaz 1) (0,10 g) v acetonu (1 ml) se ochladí na 0 °C za míchání a v jedné dávce se přidá roztok dimethyldioxiranu [odkaz 2] (10,6 ml 0,038 M roztoku v acetonu). Světle růžová směs se míchá při teplotě 0 °C po dobu 15 minut a odpaří se za sníženého tlaku, čímž se získá žlutá pevná látka. Tato pevná látka se rozpustí v ethylacetátu, vysuší se (síranem hořečnatým) a znovu se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá žlutá pevná látka, 0,090 g. Tato pevná látka se frakcionuje preparativní chromatografií v tenké vrstvě (oxid křemičitý, eluce ethylacetátem), čímž se získá požadovaný produkt, 0,025 g ve formě bezbarvé pevné látky. Teplota tání 133,5 až 135,5 °C, molekulární ion 263.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) ukazuje směs axiálních a ekvatoriálních N-hydroxyisomerů, poměr 2:5, 1,80-2,20 (1H, široký signál), 1,90 (d) a 2,10 (m), (celkově 3H), 2,35 (m) a 2,85 (dd) (celkově 5H), 3,60 (široký signál) a 3,75 (široký signál) (celkově 2H), 7,85 (t) a 7,95 (t) (celkově 1H), 8,52 (1H, m), 8,70 (d) a 8,80 (d), (celkově 1H).

Příklad 5

Tento příklad popisuje přípravu exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-(2,2-difluorethoxy)-8-azabicyklo3,2,1]oktanu a exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-(2,2-difluorethyl)-8-azabicyklo[3,2,1]oktan-N-oxidu

Při teplotě místnosti se míchá hydrid sodný (60% disperse v minerálním oleji, 0,030 g) v bezvodém N,N-dimethylformamidu (1 ml) a po kapkách se přidá roztok produktu ze stupně dva (0,20 g) v bezvodém N,N-dimethylformamidu (3 ml). Žlutý roztok

se míchá po dobu 0,5 hodiny, ochladí se na -10 °C a přidá se 2-brom-1,1-difluorethan (0,11 g) v bezvodém N,N-dimethylformamidu. Reakční směs se míchá při teplotě 0 °C po dobu 5 hodin a nechá se při teplotě -10 °C po dobu 18 hodin. Reakční směs se nechá ohřát na teplotu místnosti, naleje se do vody (5 ml), extrahuje se třikrát ethylacetátem, spojené organické frakce se promyjí dvakrát nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a vysuší se (síranem hořečnatým). Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá žlutý olej, který se frakcionuje preparativní chromatografií v tenké vrstvě (oxid křemičitý, eluce 50% ethylacetátem v hexanu), čímž se získá exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-(2,2-difluorethoxy)-8-azabicyklo[3,2,1]oktan (0,025 g) ve formě bezbarvé pevné látky, teploty tání 112 až 114 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 1,90-2,70 (8H, m), 3,70 a 3,80 (2H, m), 3,80-4,00 (2H, m), 5,80-6,20 (1H, tt), 7,80 a 7,90 (1H, tt), 8,55 (1H, d), 8,65 a 8,75 (1H, dd) jako směs axiálních a ekvatoriálních isomerů, poměr 1:4, a exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-(2,2-difluorethyl)-8-azabicyklo[3,2,1]oktan-N-oxid, 0,048 g ve formě bezbarvé pevné látky, teploty tání 171 až 173 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) 2,20 (2H, d), 2,35 (2H, m), 2,80 (2H, m), 3,55 (2H, dd), 3,65-3,85 (4H, m), 6,60-7,00 (1H, tt), 8,18 (1H, t), 8,60 (1H, d), 8,90 (1H, d).

Odkaz 1: Zeneca Ltd. WO 96/37 494, 13.05.1996.

Odkaz 2: R. W. Murray a R. Jeyarawan J. Org. Chem., 50, 2847 (1985).

Příklad 6

Za použití podobného postupu se z exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-hydroxy-8-azabicyklo[3,2,1]oktanu a příslušného bromovaného uhlovodíku připraví následující sloučeniny:

(a) exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-(benzyloxy)-8--azabicyklo[3,2,1]oktan, ve formě bezbarvé pevné látky, teploty tání 66 až 68 °C,

^{1}H NMR ($CDCl_3$) shodné se směsí axiálních a ekvatoriálních N-benzyloxyisomerů, poměr 3:7, 1,90 (dd), 2,20-2,40 (m), 2,65-2,75 (dd), (celkově 8H), 3,60 (široký m) a 3,75 (široký m) (celkově 2H), 4,70 (s) a 4,80 (s), (celkově 2H), 7,25-7,40 (5H, m), 7,80 (t) a 7,88 (t), (celkově 1), 8,52 (1H, dd), 8,65 (d), a 8,75 (d), (celkově 1H),

(b) exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-(allyloxy)-8-azabicyklo[3,2,1]oktan, ve formě bezbarvé pevné látky, teploty tání 51 až 53 °C,

^{1}H NMR ($CDCl_3$) shodné se směsí axiálních a ekvatoriálních N-allyloxyisomerů, poměr 3:7, 1,90-2,80 (8H, m), 3,70 a 3,80 (2H, m), 4,20 a 4,30 (2H, dd), 5,15-5,40 (2H, m), 5,85-6,10 (1H, m), 7,80 a 7,90 (1H, tt), 8,55 (1H, d), 8,65 a 8,80 (1H, dd),

(c) exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-(2-methylpropyloxy)-8-azabicyklo[3,2,1]oktan, ve formě žlutého oleje,

^{1}H NMR ($CDCl_3$) shodné se směsí axiálních a ekvatoriálních N-alkoxyisomerů, poměr 1:2, 0,90 a 0,95 (6H, dd), 1,80-2,10 (2H, m), 2,20-2,35 (4H, m), 2,38 (2H, d), 2,68 a 2,75 (dd), (celkově 1H), 3,45 a 3,55 (dd), (celkově 2H), 3,68 a 3,75 (široký m), (celkově 2H), 7,80 a 7,95 (tt), (celkově 1H), 8,55 (1H, d), 8,68 a 8,78 (dd), (celkově 1H),

(d) exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-(2-methylpropyl)--8-azabicyklo[3,2,1]oktan-N-oxid, ve formě žluté gumovité látky,

^{1}H NMR ($CDCl_3$) 1,18 (6H, d), 2,15-2,20 (1H, m), 2,25-2,38 (3H, m), 2,48-2,62 (1H, m), 2,70-2,80 (2H, m), 3,25 (2H, d), 3,50 a 3,58 (2H, dd), 3,70 (2H, široký m), 8,25 (1H, t), 8,55 (1H, d), 8,95 (1H, d).

Příklad 7

Příprava exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-(benzyl)-8-azabicyklo[3,2,1]oktan-N-oxidu

Exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-hydroxy-8-azabicyklo[3,2,1]oktan (0,050 g) v bezvodém toluenu (1 ml) se nechá reagovat s uhličitanem stříbrným (0,052 g) a přidá se benzylbromid (0,025 ml). Reakční směs se míchá v atmosféře dusíku a zahřívá se k varu pod zpětným chladičem po dobu 2,5 hodiny. Směs se ochladí na teplotu místnosti, přefiltruje se, nerozpustné látky se promyjí dichlormethanem a spojené filtráty se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá žlutý olej. Tento olej se frakcionuje preparativní chromatografií v tenké vrstvě (oxid křemičitý, 50% ethylacetát v hexanu) a získá se požadovaný produkt ve formě oranžové gumovité látky, 0,028 g. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) shodné se směsí axiálních a ekvatoriálních N-benzyloxidových isomerů, 2,10-2,35 (2H, m), 2,50 (2H, m), 2,85 (2H, m), 3,50 (2H, dd), 3,60-3,80 (2H, široký m), 4,45 (2H, s), 7,45 (3H, m), 7,60 (2H, m), 7,85 a 8,20 (1H, tt), 8,55 (1H, d), 8,70 a 8,90 (1H, dd).

Příklad 8

Tento příklad popisuje přípravu exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-acetoxy-8-azabicyklo[3,2,1]oktanu

Suspense hydridu sodného (0,015 g, 60% disperse v minerálním oleji) v bezvodém N,N-dimethylformamidu (1 ml) se míchá při teplotě -10 °C v atmosféře dusíku a potom se po kapkách přidá roztok exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-hydroxy-8-azabicyklo[3,2,1]oktanu (0,100 g) v bezvodém N,N-dimethylformamidu (1 ml). Reakční směs se míchá po dobu 0,75 hodiny, přidá se acetylchlorid (0,027 ml) a směs se míchá při teplotě 0 °C po dobu 3 hodin a potom se nechá při teplotě 10 °C po dobu 18 hodin. Směs se zpracuje vodou a extrahuje se

třikrát ethylacetátem. Organické frakce se spojí, promyjí se dvakrát nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se (síranem hořečnatým) a odpaří se za sníženého tlaku, čímž se získá olej. Tento olej se frakcionuje preparativní chromatografií v tenké vrstvě, čímž se získá požadovaný produkt ve formě bezbarvé pevné látky, 0,055 g, teploty tání 141 až 142 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) 2,05 (3H, s), 2,20-2,65 (8H, m), 3,85-4,00 (2H, m), 7,80 a 7,90 (tt), (celkově 1H), 8,55 (1H, d), 8,70 (1H, d).

Příklad 9

Tento příklad popisuje přípravu exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-terc.butoxykarbonylamino-8-azabicyklo-[3,2,1]oktanu

Exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-azabicyklo-[3,2,1]oktan (1,0 g) se rozpustí v terc.butylmethyletheru při teplotě místnosti za míchání v atmosféře dusíku a přidá se terc.butoxykarbonyl-3-(4-kyanfenyl)oxaziridin (1,0 g). Roztok se míchá po dobu 2 hodin a nechá se potom po dobu 18 hodin. Bezbarvá pevná látka, která se vysráží, se z roztoku odfiltruje, promyje se diethyletherem a vysuší se za sníženého tlaku, čímž se získá exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-terc.butoxykarbonylamino-8-azabicyklo[3,2,1]oktan, 0,96 g, teploty tání 183 až 185 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) 1,45 (9H, s), 2,10-2,20 (2H, m), 2,30-2,40 (2H, dd), 2,45-2,60 (4H, m), 3,58 (2H, široký m), 5,65 (1H, s), 7,75 (1H, t), 8,55 (1H, d), 8,72 (1H, d).

Příklad 10

Tento příklad popisuje přípravu exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-amino-8-azabicyklo[3,2,1]oktanu ve formě dihydrochloridové soli

Exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-terc.butoxykarbonylamino-8-azabicyklo[3,2,1]oktan (0,10 g) se nechá reagovat s vodnou kyselinou chlorovodíkovou (1,0 ml, 4 M) a míchá se při teplotě místnosti po dobu 2 hodin. Roztok se odpaří za sníženého tlaku, ke zbytku se přidá toluen a znovu se odpaří, čímž se získá dihydrochloridová sůl požadovaného produktu, exo-3-(5-chlorpyrid-3-yl)-endo-3-kyan-8-amino-8-azabicyklo-[3,2,1]oktanu, ve formě bezbarvé pevné látky, 0,050 g.
^{1}H NMR (deuterovaný DMSO) 2,25-2,40 (4H, široký signál), 2,45-2,75 (4H, m), 3,95 (2H, široký signál), 8,25 (1H, široký signál), 8,68 (1H, d), 8,80 (1H, d), zbylé vodíky vyměněny se zbylou vodou v NMR rozpouštědle, široký signál při 5,0.

Příklad 11

Tento příklad popisuje emulgovatelný koncentrát, který je snadno převeditelný zředěním vodou na kapalný přípravek vhodný pro postřikovací účely. Tento koncentrát má následující složení:

	% hmotnostní
sloučenina č. 1	25,5
SYNPERONIC NP13	2,5
dodecylbenzensulfonát vápenatý	2,5
AROMASOL H	70

Příklad 12

Tento příklad popisuje smáčitelný prášek, který je snadno převeditelný zředěním vodou na kapalný přípravek vhodný pro postřikovací účely. Tento smáčitelný prášek má následující složení:

	% hmotnostní
sloučenina č. 13	25
oxid křemičitý	25
lignosulfonát sodný	5
laurylsulfát sodný	2
kaolinit	43

Příklad 13

Tento příklad popisuje popraš, který lze aplikovat přímo na rostliny nebo ostatní povrchy a který obsahuje 1 % hmotnostní sloučeniny č. 25 a 99 % hmotnostních talku.

Příklad 14

Tento příklad popisuje koncentrovaný kapalný přípravek vhodný pro aplikaci technikou ultramalého objemu po smísení s parafinickými ředidly.

	% hmotnostní
sloučenina č. 29	90
SOLVESSO 200	10

Příklad 15

Tento příklad popisuje suspensní koncentrát ve formě kapslí, které jsou snadno převeditelné zředěním vodou na formu přípravku vhodného pro aplikaci jako vodný sprej.

	% hmotnostní
sloučenina č. 45	10
alkylbenzenové rozpouštědlo (např. AROMASOL H)	5
toluendiisokyanát	3
ethylendiamin	2
polyvinylalkohol	2
bentonit	1,5
polysacharid (např. KELTROL)	0,1

voda	76,4

Příklad 16

Granulovaný přípravek připravený pro použití:

	% hmotnostní
sloučenina č. 4	0,5
SOLVESSO 200	0,2
nonylfenolethoxylát (např. Synperonic NP8)	0,1
granule uhličitanu vápenatého (0,3 až 0,7 mm)	99,2

Příklad 17

Vodný suspensní koncentrát:

	% hmotnostní
sloučenina č. 8	5
kaolinit	15
lignosulfonát sodný	3
nonylfenolethoxylát (např. Synperonic NP8)	1,5
propylenglykol	10
bentonit	2
polysacharid (např. Keltrol)	0,1
baktericid (např. Proxel - registrovaná známka)	0,1
voda	63,3

Příklad 18

Tento příklad popisuje přípravek ve formě granulí dispergovatelných ve vodě:

	% hmotnostní
sloučenina č. 20	5
oxid křemičitý	5
lignosulfát sodný	10
dioktylsulfosukcinát sodný	5

acetát sodný	10
montmorillonit prášek	65

Příklad 19

Tento příklad dokládá insekticidní vlastnosti sloučenin obecného vzorce I. Účinnost sloučenin obecného vzorce I byla stanovena za použití různých druhů škůdců. Škůdci byli ošetřeni kapalným prostředkem obsahujícím 500 dílů na milion (ppm) hmotnostních sloučeniny, pokud není uvedeno jinak. Prostředky byly připraveny rozpuštěním sloučeniny ve směsi acetonu a ethanolu (50:50) a ředěním roztoků vodou obsahující 0,05 % hmotnostních smáčecího činidla prodávaného pod obchodním názvem "SYNPERONIC" NP8 až kapalný prostředek obsahuje požadovanou koncentraci sloučeniny. "SYNPERONIC" je registrovaná obchodní známka.

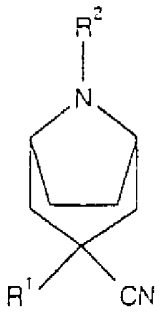
Testovací postup upravený s ohledem na každého škůdce byl v zásadě stejný a spočíval v udržování různých škůdců v prostředí, kterým byl obvykle substrát, hostitelská rostlina nebo potrava, kterou se škůdce živí, a v ošetření jak prostředí tak škůdce pomocí těchto prostředků. Mortalita škůdců byla potom vyhodnocena v určitých časech obvykle od dvou do pěti dnů po ošetření.

Výsledky testů proti mšici broskvoňové (Myzus persicae) jsou uvedeny níže. Výsledky naznačují odstupňovanou mortalitu (skóre) označenou jako A, B nebo C, kde C znamená mortalitu méně než 40 %, B znamená mortalitu 40 až 79 % a A znamená mortalitu 80 až 100 %. "-" znamená, že buď nebyla sloučenina testována nebo nebyly získány výsledky mající význam. V tomto testu byly listy čínského zelí zamořeny mšicemi, zamořené listy byly postříkány testovaným prostředkem a mortalita byla vyhodnocena po 3 dnech.

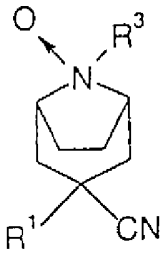
V tomto testu vykazují sloučeniny č. 1, 6, 16, 20, 23, 25, 32, 33, 34 a 35 z tabulky I a tabulky II stupeň A.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Sloučenina obecného vzorce I nebo obecného vzorce II

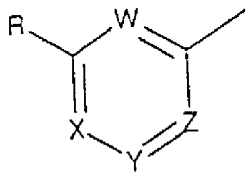


(I)



(II)

kde R^1 znamená skupinu obecného vzorce A



(A)

kde každý ze substituentů W, X, Y a Z znamená buď skupinu CR nebo atom dusíku, za předpokladu, že ne více než dva ze substituentů W, X, Y a Z znamenají atom dusíku a kde každé přítomné R je nezávisle vybráno ze skupiny zahrnující atom vodíku, atomy halogenu, kyanoskupinu, aminoskupinu, hydrazinoskupinu, acylaminoskupinu, hydroxyskupinu, alkylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu, alkoxyskupinu, halogenalkylovou skupinu, halogenalkoxyskupinu, alkenylovou skupinu, alkenyloxyskupinu, alkoxyalkenylovou skupinu, alkinylovou skupinu, karboxylickou acylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu, arylovou skupinu a heterocyklylovou skupinu, přičemž tyto skupiny obsahují až do 6 atomů uhlíku, a kde R^2 znamená skupinu XR^3, kde X znamená atom kyslíku nebo skupinu NR^4, kde R^3 a R^4 jsou individuálně vybrány ze skupiny zahrnující atom vodíku

nebo skupinu vybranou ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu, arylovou skupinu, heteroarylovou skupinu, aralkylovou skupinu, heteroarylalkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, aralkenylovou skupinu, alkinylovou skupinu, heterocyklylalkylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu a karboxylickou acylovou skupinu, přičemž tyto skupiny obsahují od 1 do 15 atomů uhlíku a jsou popřípadě substituovány jedním nebo více substituenty vybranými ze skupiny zahrnující atom halogenu, kyanoskupinu, karboxylovou skupinu, karboxylickou acylovou skupinu, karbamoylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu, alkoxyskupinu, alkylendioxyskupinu, hydroxyskupinu, nitroskupinu, halogenalkylovou skupinu a alkylovou skupinu, a jejich soli s kyselinami a kvarterní amoniové soli a jejich N-oxidy.

2. Sloučenina podle nároku 1, kde R^1 znamená atomem halogenu substituovanou fenylovou skupinu, pyridylovou skupinu nebo diazinylovou skupinu.

3. Sloučenina podle nároku 1, kde R^1 znamená popřípadě atomem halogenu substituovanou fenylovou skupinu nebo popřípadě atomem halogenu substituovanou pyridylovou skupinu, pyridazinylovou skupinu nebo pyrazinylovou skupinu a X znamená atom kyslíku a R^3 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu, alkinylovou skupinu, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, acetylovou skupinu nebo benzoylovou skupinu, které mohou být popřípadě substituovány jednou nebo více alkylovými skupinami, alkoxyskupinami, alkoxykarbonylovými skupinami nebo kyanoskupinami nebo atomy halogenu, a její soli s kyselinou.

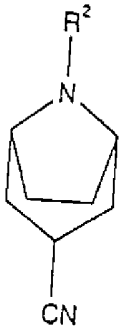
4. Sloučenina podle nároku 1, kde R^1 znamená atomem halogenu substituovanou pyridylovou skupinu, X znamená atom kyslíku a R^3 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

5. Insekticidní, akaricidní a nematocidní prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje insekticidně, akaricidně nebo nematocidně účinné množství sloučeniny podle nároku 1.

6. Způsob hubení a kontrolování roztočů nebo nematodů na místě jejich výskytu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se škůdci nebo místo výskytu škůdců ošetří účinným množstvím prostředku podle nároku 5.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že škůdci jsou hmyzí škůdci na rostoucích rostlinách.

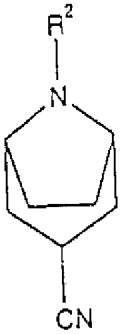
8. Způsob přípravy sloučeniny obecného vzorce I, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce VI



(VI)

se sloučeninou obecného vzorce R^1Hal, kde Hal znamená halogenid, v přítomnosti base.

9. Sloučenina obecného vzorce VI

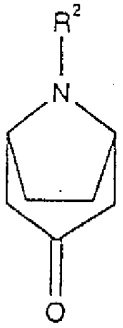


(VI)

kde R^2 má jakýkoliv z významů uvedených v nároku 1.

10. Způsob přípravy sloučeniny obecného vzorce VI, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se

(a) nechá reagovat cyklohepta-2,6-dienon se sloučeninou obecného vzorce R^2NH_2, kde R^2 má význam uvedený v nároku 1, čímž se získá sloučenina obecného vzorce VIII



(VIII)

a

(b) se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce VIII s arensulfonylmethylisokyanidem.