



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 12 23 (P. 228 754)

Pierwszeństwo: 79 12 25 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 81 09 01

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 30

Int. Cl.⁸
C07D 213/74
A01N 43/40

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ishihara Sangyo Kaisha Ltd., Osaka (Japonia)

Środek szkodnikobójczy i sposób wytwarzania nowych pirydyloanilin

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy i sposób wytwarzania nowych pirydyloanilin.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pirydyloanilin służących do zwalczania owadów, roztoczy, grzybów lub bakterii. Wynalazek dotyczy również nowych środków o działaniu owadobójczym, roztoczobójczym, grzybobójczym i bakteriobójczym.

Wiadomo jest, że niektóre pirydyloaniliny wykazują aktywność w zwalczaniu niebezpiecznych organizmów, takich jak owady, roztocze, grzyby, bakterie i grzyonie. Są to np. związki o działaniu grzyzoniobójczym opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4140 778 oraz związki o działaniu szkodnikobójczym przedstawione w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 965 109 i nr 3 926 611.

Nie było dotychczas wiadomo, że pirydyloaniliny zawierające specyficzne podstawniki w pierścieniu pirydyny wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują aktywność w zwalczaniu szkodliwych owadów, roztoczy, grzybów i bakterii.

Pirydyloaniliny wytwarzane sposobem według wynalazku są związkami o wzorze 1, w którym X oznacza grupę trójfluorometylową, atom chlorowca, niższą grupę alkoksylową lub niższą grupę alkoksylową; n oznacza liczbę całkowitą 0-4; R oznacza atom wodoru lub grupę acetylową; Y

2

oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkilotiolową, grupę hydroksylową, grupę azydową lub grupę fenoksyłową ewentualnie podstawioną grupę hydroksylową; Z₁, Z₂ i Z₃ oznaczają grupę trójfluorometylową lub grupę nitrową, z tym, że co najmniej jeden podstawnik X jest grupą trójfluorometylową, lub niższą grupą alkilową, gdy n oznacza liczbę całkowitą 3 lub 4.

Pirydyloanilinami według wynalazku mogą być związki o wzorze 1, w którym atomem chlorowca jest atom fluoru, chloru, bromu lub jodu a niższymi grupami alkilowymi z niższych grup alkilowych, niższych grup alkoksylowych lub niższych grup alkilotiolowych są grupy alkilowe o 1-4 atomach węgla, takie jak metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa, n-butyłowa, izobutyłowa, II-rz.-butylowa i III-rz.-butylowa.

Do grupy pirydyloanilin o wzorze ogólnym 1 należą związki o wzorach 2, 3 lub 4, w których X i n mają znaczenie podane powyżej; Y₁ oznacza atom wodoru lub atom chlorowca; Y₂ oznacza atom wodoru, niższą grupę alkoksylową, atom chlorowca, grupę azydową lub grupę fenoksyłową ewentualnie podstawioną grupę hydroksylową; Y₃ oznacza niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkilotiolową, grupę hydroksylową, grupę azydową lub grupę fenoksyłową ewentualnie podstawio-

ną grupą hydroksylową; m oznacza liczbę całkowitą 0—3.

Najbardziej cennymi pirydylaanilinami są związki o wzorze 5, w którym X_4 oznacza atom chlorowca; X_5 oznacza atom wodoru lub chlorowca; oraz Y_2 ma znaczenie podane uprzednio.

Pirydyloaniliny według wynalazku wytwarza się stosując poniżej opisane sposoby.

Pirydyloaniliny o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru a Y oznacza atom wodoru lub chlorowca wytwarza się według schematu 1 w reakcji związku o wzorze 6 ze związkiem o wzorze 7 w obecności zasady. We wzorach tego schematu X, Y_1 , Z_1 , Z_2 , Z_3 i n mają znaczenie podane uprzednio a U i W oznaczają odpowiednio atom chlorowca lub grupę aminową, z tym, że W oznacza grupę aminową jeśli U oznacza atom chlorowca i odwrotnie W oznacza atom chlorowca jeśli U oznacza grupę aminową.

Wyjściowe związki o wzorze 6 są w większości związkami znanymi i opisanymi w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 681 369 i opublikowanym w europejskim opisie patentowym nr 0 000 483 a także w innych opisach.

Wyjściowe związki o wzorze 7 są również w większości związkami znanymi i opisanymi w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 117 167 oraz w opublikowanych europejskich opisach patentowych nr 0 000 156 i nr 0 004 642.

W procesach przemysłowych korzystnie związek o wzorze 6, w którym U oznacza grupę aminową poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 7, w którym W oznacza atom chlorowca.

Jako zasadę w powyższej reakcji można stosować wodorotlenki metali alkalicznych, węglany metali alkalicznych i wodoroki metali alkalicznych albo wodorotlenki lub węglany metali ziem alkalicznych, korzystnie wodorotlenek potasowy, wodorotlenek sodowy, wodorek sodowy i wodorowęglan sodowy.

Reakcję prowadzi się korzystnie w obecności rozpuszczalnika. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są aprotyczne polarne rozpuszczalniki, takie jak dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, czterowodorofuran, sulfolan i dioksan. Korzystnymi są dwumetyloformamid lub czterowodorofuran. Temperatura reakcji wynosi zwykle od -100°C do 200°C , korzystnie $0-200^{\circ}\text{C}$, a czas od 30 minut do 24 godzin, korzystnie 1—10 godzin.

Pirydyloaniliny o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru a Y oznacza grupę hydroksylową, niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkilotiolową, grupę azydową lub grupę fenoksyłową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową, wytwarza się według schematu 2 w reakcji związku o wzorze 9 ze związkiem o wzorze HOY_4 , wzorze HSY_3 lub wzorze NaN_3 , w obecności zasady. We wzorach tego schematu X, Y_3 , Z_1 , Z_2 , Z_3 i n mają znaczenie podane uprzednio; Hal oznacza atom chlorowca; Y_4 oznacza atom wodoru, niższą grupę alkilową lub grupę fenyłową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową; a Y_5 oznacza niższą grupę alkilową. Zasada może być taka sama jaką stosuje się w reakcji opisanej schematem 1.

Reakcję korzystnie prowadzi się w rozpuszczalniku, takim jakie zostało opisane uprzednio w nawiązaniu do schematu 1 lub w alkoholu, takim jak metanol lub etanol, albo w chlorowcowęgłowodorze, takim jak czterochlorek węgla, chloroform i m-dwuchlorobenzen. Proces prowadzi się zwykle w temperaturze od -30°C do $+170^{\circ}\text{C}$, korzystnie w zakresie $0-170^{\circ}\text{C}$, w ciągu od 30 minut do 20 godzin.

Jeśli w reakcji opisanej schematem 2 jako związek wyjściowy stosuje się związek, w którym Y_4 jest grupą hydroksyfenylową, wówczas proces prowadzi się w atmosferze azotu. Jeśli stosuje się rozpuszczalnik o niskiej temperaturze wrzenia, wówczas reakcję korzystnie prowadzi się w zamkniętym reaktorze.

Pirydyloaniliny o wzorze 1, w którym R oznacza grupę acetylową wytwarza się według schematu 3. We wzorach tego schematu X, Y, Z_1 , Z_2 , Z_3 i n mają znaczenie podane uprzednio. Jako środki acetylujące można stosować bezwodnik, halogenki i estry kwasu octowego, takie jak bezwodnik octowy, chlorek acetylu i octan etylu.

Jako zasadę można stosować jedną z opisanych dla reakcji przedstawionej na schemacie 1 lub zasadę organiczną, taką jak pirydyna, lub trójetyloamina. Korzystne są zasady organiczne. Reakcję prowadzi się w zakresie temperatur $0-100^{\circ}\text{C}$ w ciągu 1—10 godzin.

Wynalazek jest ilustrowany poniższymi przykładami, z których przykłady I—XII dotyczą syntezy.

Przykład I. Wytwarzanie N-/3,5-dwuchloro-2-pirydylo/-2,6-dwunitro-4-trójfluorometyloaniliny.

Do roztworu 1,65 g 2-amino-3,5-dwuchloropirydyny w 20 ml dwumetyloformamidu dodano stopniowo podczas mieszania 1,0 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego. Następnie w ciągu 5 minut dodano w temperaturze 30°C 2,7 g 2,6-dwunitro-4-trójfluorometylochloorobenzenu i całość mieszano w ciągu około 3 godzin. Mieszaninę zakwaszono stężonym kwasem solnym i ekstrahowano produkt chlorkiem metylenu. Warstwę organiczną przemyto wodą i wysuszono a następnie oddestylowano rozpuszczalnik. Produkt wyodrębniono stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym i eluując toluenem. Po odparowaniu otrzymano 2,8 g tytułowego związku o temperaturze topnienia $85-87^{\circ}\text{C}$.

Przykład II. Wytwarzanie N-/3,5-dwuchloro-6-metylo-2-pirydylo/-2,6-dwunitro-3-chloro-4-trójfluorometyloaniliny.

Do roztworu 1,8 g 2-amino-3,5-dwuchloro-6-metylopirydyny w 30 ml dwumetyloformamidu dodano podczas mieszania 0,67 g wodorotlenku potasowego. Następnie wkropiono w pokojowej temperaturze roztwór 3,07 g 2,4-dwuchloro-3,5-dwunitrobenzotrójfluorku w 10 ml dwumetyloformamidu i mieszaninę mieszano w ciągu około 3 godzin. Mieszaninę reakcyjną zakwaszono stężonym kwasem solnym i następnie wiano do wody. Wytrącony osad odsączono i rekrytalizowano z metanolem. Otrzymano 2,96 g tytułowego związku o temperaturze topnienia $128-130^{\circ}\text{C}$.

Przykład III. Wytwarzanie N-/3,5-dwuchloro-2-pirydylo/-2,6-dwunitro-3-chloro-4-trójfluorometyloaniliny.

Do roztworu 1,63 g 2-amino-3,5-dwuchloropirydyny w 20 ml dwumetyloformamidu dodano podczas mieszania 0,73 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego. Następnie dodano w ciągu 10 minut 3,06 g 2,4-dwuchloro-3,5-dwunitrobenzotrójfluorku. Po upływie 2 godzin mieszaninę reakcyjną wiano do wody, zakwaszono stężonym kwasem solnym i ekstrahowano produkt chlorkiem metylenu. Warstwę organiczną przemyto wodą, wysuszono i oddestylowano rozpuszczalnik. Produkt wyodrębniono za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym eluując toluenem. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano 1,38 g tytułowego związku o temperaturze topnienia 64–65°C.

Przykład IV. Wytwarzanie N-/3-chloro-5-trójfluorometylo-2-pirydylo/-2,6-dwunitro-3-chloro-4-trójfluorometyloaniliny.

Sposób A. Powtarzając postępowanie z przykładu III ale stosując 1,97 g 2-amino-3-chloro-5-trójfluorometylopirydyny zamiast 1,63 g 2-amino-3,5-dwuchloropirydyny i dodając 0,62 g zamiast 0,73 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego, otrzymano 1,15 g tytułowego związku o temperaturze topnienia 100–102°C.

Sposób B. Do roztworu 3,22 g 2-amino-3-chloro-5-trójfluorometylopirydyny w 60 ml czterowodorofuranu dodano porcjami podczas mieszania 2,0 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego. Następnie, po ochłodzeniu do temperatury 0°C wkroplono roztwór 5,0 g 1-trójfluorometylo-2,4-dwuchloro-3,5-dwunitrobenzenu w 40 ml czterowodorofuranu i mieszano w ciągu 3 godzin w pokojowej temperaturze, mieszaninę wiano do wody, dodano 150 ml octanu etylu, zakwaszono stężonym kwasem solnym i ekstrahowano produkt.

Ekstrakt przemyto dwukrotnie wodą, suszono nad bezwodnym siarczanem sodowym i zateżono. Produkt wyodrębniono za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym eluując mieszaniną 10:1 n-heksanu i octanu etylu. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano 6,5 g tytułowego związku o temperaturze topnienia 100–102°C.

Wyjściową 2-amino-3-chloro-5-trójfluorometylopirydynę można otrzymywać w następujący sposób.

W autoklawie o pojemności 50 ml umieszczono 6,5 g 2,3-dwuchloro-5-trójfluorometylopirydyny i 20 ml 20% wodnego roztworu amoniaku. Całość mieszano w ciągu 24 godzin w temperaturze 100°C a następnie ogrzewano w ciągu 5 godzin w temperaturze 125°C (ciśnienie około 196 kPa). Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej otrzymany krystaliczny osad przemyto wodą i wysuszono. Otrzymano 1,5 g 2-amino-3-chloro-5-trójfluorometylopirydyny o temperaturze topnienia 90–92°C.

Przykład V. Wytwarzanie N-/3,5-dwuchloro-4-pirydylo/-2,6-dwunitro-4-trójfluorometyloaniliny.

Powtarzając postępowanie z przykładu II ale stosując 1,63 g 3,5-dwuchloro-4-aminopirydyny za-

miast 1,6 g 2-amino-3,5-dwuchloro-6-metylopirydyny oraz 50 ml zamiast 30 ml dwumetyloformamidu i 2,7 g zamiast 3,07 g 2,6-dwunitro-4-trójfluorometylochlorobenzenu, otrzymano 2,8 g tytułowego związku o temperaturze topnienia 138–140°C.

Przykład VI. Wytwarzanie N-/3,5-dwuchloro-2-pirydylo/-2,4-dwunitro-6-trójfluorometyloaniliny.

Do roztworu 1,65 g 2-amino-3,5-dwuchloropirydyny w 20 ml dwumetyloformamidu dodano porcjami podczas mieszania 1,0 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego. Następnie, w ciągu 5 minut w temperaturze 30°C dodano 2,7 g 2,4-dwunitro-6-trójfluorometylochlorobenzenu i reakcję prowadzono w ciągu 3 godzin. Mieszaninę reakcyjną zakwaszono stężonym kwasem solnym i produkt ekstrahowano chlorkiem metylenu. Warstwę organiczną przemyto wodą, wysuszono i oddestylowano rozpuszczalnik. Produkt wyodrębniono za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym eluując toluenem. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano 2,5 g tytułowego związku o temperaturze topnienia 98–101°C.

Przykład VII. Wytwarzanie N-/2-chloro-5-trójfluorometylo-6-pirydylo/-2,4-dwunitro-6-trójfluorometyloaniliny.

Do roztworu 1,6 g 2-chloro-6-amino-5-trójfluorometylopirydyny w 20 ml dwumetyloformamidu dodano porcjami podczas mieszania 1,0 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego. Następnie, wkroplono w pokojowej temperaturze roztwór 2,7 g 2,4-dwunitro-6-trójfluorometylochlorobenzenu w 10 ml dwumetyloformamidu. Reakcję prowadzono w ciągu około 3 godzin, po czym mieszaninę zakwaszono stężonym kwasem solnym i wiano do wody. Wytrącony osad odsączono i rekrytalizowano z metanolu, otrzymując 2,9 g tytułowego związku o temperaturze topnienia 123–131°C.

Przykład VIII. Wytwarzanie N-/3,5-dwuchloro-4,6-dwumetylo-2-pirydylo/-2,4-dwunitro-6-trójfluorometyloaniliny.

Do roztworu 1,9 g 2-amino-3,5-dwuchloro-4,6-dwumetylopirydyny w 20 ml dwumetyloformamidu dodano porcjami podczas mieszania 0,7 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego a następnie wkroplono roztwór 2,7 g 2,4-dwunitro-6-trójfluorometylochlorobenzenu w 10 ml dwumetyloformamidu w pokojowej temperaturze i reakcję prowadzono w ciągu około 10 godzin. Mieszaninę reakcyjną przerabiano w sposób przedstawiony w przykładzie VII i otrzymano 1,6 g tytułowego związku o temperaturze topnienia 131–133°C.

Przykład IX. Wytwarzanie N-/5-metoksy-2-pirydylo/-2,4-dwunitro-6-trójfluorometyloaniliny.

Powtórzono postępowanie z przykładu VIII, stosując 1,2 g 2-amino-5-metoksyperydyny i 2,8 g 2,4-dwunitro-6-trójfluorometylochlorobenzenu i prowadząc reakcję w ciągu 5 godzin. Mieszaninę reakcyjną przerabiano tak samo jak w przykładzie VI i otrzymano 1,2 g tytułowego związku o temperaturze topnienia 102–105°C.

Przykład X. Wytwarzanie N-/3-chloro-5-trójfluorometylo-2-pirydylo/-2,4-dwunitro-6-trójfluorometyloaniliny.

Tablica 1

Związek nr	X _n	Pozycja w pierścieniu pirydyny	Y ₁	Temperatura topnienia, °C
1	5-Cl	2	H	104—106
2	3-Cl-5-CF ₃	2	H	104—105
3	3,5-Cl,Cl	2	H	85—87
4	3,5-Cl,Cl	2	Cl	64—65
5	5-Cl	2	Cl	143—144
6	4,6-Cl,Cl	2	Cl	194—196
7	3-Cl-5-CF ₃	2	Cl	100—102
8	3,5-Cl,Cl- -4,6-/CH ₃ / ₂	2	Cl	129—130
9	3,5-Cl,Cl- -4,6-/CH ₃ / ₂	2	H	184—185
10	4-CH ₃ -5-Br	2	Cl	98—100
11	3,5-Cl,Cl- -4,6-/CH ₃ / ₂	2	Cl	146—148
12	3,5-Cl,Cl-4-CH ₃	2	Cl	135—137
13	3,5-Cl,Cl-4-CH ₃	2	H	116—118
14	2,6-Cl,Cl	3	Cl	166—168
15	3,5-Cl,Cl	4	H	138—140
16	3,5-Cl,Cl	4	Cl	129—130
17	3,5-Br,Br	2	Cl	144—147
18	3-Br-5-Cl	2	Cl	131—133
19	5-CF ₃	2	Cl	olej (n ₂₅ ^D =1,571)
20	3-Cl-5-Br	2	Cl	119—121
21	3-Br-5-CF ₃	2	Cl	89—92
22	3-Br-5-CF ₃	2	H	112—114
23	5-Br-6-C ₂ H ₅	2	Cl	137—139
24	5-Br-6-C ₂ H ₅	2	H	146—148
25	2,6-/OCH ₃ / ₂	3	H	153—155
26	3-CF ₃ -5-Br-6-Cl	2	H	130—132
27	3-CF ₃ -5-Cl	2	H	113—115
28	3-CF ₃ -5-Br	2	H	104—106
29	3-CF ₃ -5-Cl	2	Cl	138—140
30	3-CF ₃ -5-Br	2	Cl	110—112
31	3-CF ₃ -5-Br-6-Cl	2	Cl	149—152
32	3-Br-5-CF ₃ -6-Cl	2	H	130—132
33	3-Br-5-CF ₃ -6-Cl	2	Cl	156—160
34	3-Cl-5-CF ₃ -6-Cl	2	H	150—154
35	3-Cl-5-CF ₃ -6-Cl	2	Cl	144—145
36	3-CF ₃	2	Cl	olej
37	3-CF ₃	2	H	81—83
38	3-Cl-5-CF ₃	2	F	127—129

Powtórzono postępowanie z przykładu VII, stosując 1,9 g 2-amino-3-chloro-5-trójfluorometylopirydyny i 2,8 g 2,4-dwunitro-3-metoksy-6-trójfluorometylochlobenzenu. Reakcję prowadzono w ciągu 3 godzin a następnie mieszaninę przerabiano w sposób przedstawiony w przykładzie VI i

otrzymano 1,4 g oleistego tytułowego związku.

Przykład XI. Wytwarzanie N-3-chloro-5-trójfluorometylo-2-pirydylo/-2,6-dwunitro-3-etoksy-4-trójfluorometyloaniliny.

Do 30 ml etanolu dodano podczas mieszania 1,5 g wodoru sodowego a następnie wkroplono roztwór 7,0 g N-3-chloro-5-trójfluorometylo-2-pirydylo/-2,6-dwunitro-3-chloro-4-trójfluorometyloaniliny (otrzymanej według przykładu IV) w 50 ml dwumetylosulfotlenku. Reakcję prowadzono w ciągu 3 godzin w pokojowej temperaturze, po czym mieszaninę reakcyjną wiano do wody i produkt ekstrahowano chlorkiem metylenu. Warstwę organiczną przemyto wodą, wysuszono i oddestylowano rozpuszczalnikiem. Produkt wyodrębniano za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym eluując mieszaniną 4:1 n-heksanu i octanu etylu. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano 4,0 g tytułowego związku o temperaturze topnienia 106—108°C.

Przykład XII. Wytwarzanie N-acetylo-N-3-chloro-5-trójfluorometylo-2-pirydylo/-2,6-dwunitro-3-chloro-4-trójfluorometyloaniliny.

Do roztworu 2,3 g N-3-chloro-5-trójfluorometylo-2-pirydylo/-2,6-dwunitro-3-chloro-4-trójfluorometyloaniliny (otrzymanej według przykładu IV) w 20 ml pirydyny wkroplono roztwór 0,94 g chlorku acetylu w 10 ml pirydyny i całość ogrzewano w ciągu 2 godzin w temperaturze 60—70°C. Po odparowaniu pirydyny produkt wyodrębniano za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując do eluacji mieszaninę 4:1 n-heksanu i octanu etylu. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano 0,8 g tytułowego związku o temperaturze topnienia 75—77°C.

W tabelicy 1 zestawiono typowe pirydyloaniliny o wzorze 2.

W poniższej tabelicy 2 przedstawione są typowe pirydyloaniliny o wzorze 4.

Tablica 2

Związek nr	X _n	Pozycja w pierścieniu pirydyny	Y ₂	Temperatura topnienia, °C
39	3-Cl-5-CF ₃	2	OCH ₃	71—73
40	3-Cl-5-CF ₃	2	OC ₂ H ₅	106—108
41	3-Cl-5-CF ₃	2	n-OC ₃ H ₇	102—104
42	3-Cl-5-CF ₃	2	izo-OC ₃ H ₇	138—139
43	3-Cl-5-CF ₃	2	n-OC ₄ H ₉	109—110
44	3-Cl-5-CF ₃	2		123—124
45	3-Cl-5-CF ₃	2	SCH ₃	138—139
46	3-Cl-5-CF ₃	2	SC ₂ H ₅	olej
47	3-Cl-5-CF ₃	2	OH	183—187
48	3-Cl-5-CF ₃	2	wzór 13	178—182
49	3-Cl-5-CF ₃	2	wzór 14	162—165
50	3-Cl-5-CF ₃	2	wzór 15	78—81
51	3-Cl-5-CF ₃	2	N ₂	olej

W tabelicy 3 zestawiono typowe pirydyloaniliny o wzorze 1, z wyjątkiem związków o wzorach 2i4.

Tablica 3

Związek nr	X _n	Pozycja w pierścieniu pirydyny	R	Y	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Temperatura topnienia, °C
1	2	3	4	5	6	7	8	9
52	5-Cl	2	H	H	NO ₂	NO ₂	CF ₃	130-135
53	5-J	2	H	H	NO ₂	NO ₂	CF ₃	170-172
54	5-Br	2	"	"	"	"	"	137-140
55	2-Cl	3	"	"	"	"	"	125-126
56	4-CH ₃	2	"	"	"	"	"	134-135
57	5-CF ₃	2	"	"	"	"	"	olej
58	—	3	"	"	"	"	"	n _D ²⁰ = 1,356
59	—	4	"	"	"	"	"	44-45
60	3,5-Cl,Cl	2	"	"	"	"	"	99-101
61	3,5-Br,Br	2	"	"	"	"	"	161-164
62	3-Br-5-Cl	2	"	"	"	"	"	106-108
63	3-Cl-5-Br	2	"	"	"	"	"	89-91
64	3-Br-5-CH ₃	2	"	"	"	"	"	123-125
65	3-Cl-5-CF ₃	2	"	"	"	"	"	74-77
66	2-Cl-5-CF ₃	3	"	"	"	"	"	129-131
67	5-J-6-C ₂ H ₅	2	"	"	"	"	"	127-130
68	3,5-Cl,Cl-6-CH ₃	2	"	"	"	"	"	72-75
69	5-Cl-6-CH ₃	2	"	"	"	"	"	167-168
70	5-CF ₃ -6-Cl	2	"	"	"	"	"	195-196
71	4,6-/CH ₃ / ₂	2	"	"	"	"	"	146-147
72	4,6-Cl,Cl	2	"	"	"	"	"	169-170
73	4-Cl-6-CH ₃	2	"	"	"	"	"	163-165
74	5-OCH ₃	2	"	"	"	"	"	102-105
75	2,6-Cl,Cl	3	"	"	"	"	"	107-110
76	3-CF ₃ -6-Cl	2	"	"	"	"	"	olej
77	3,5-Cl,Cl-4,6-/CH ₃ / ₂	2	H	H	NO ₂	NO ₂	CF ₃	131-133
78	3,5-Cl,Cl-4-CH ₃	4	"	"	"	"	"	166-169
79	3,5-Cl,Cl	2	"	"	"	"	"	141-142
80	3-Br-5-CF ₃	2	"	"	"	"	"	olej
81	3-CF ₃	2	"	"	"	"	"	106-108
82	3-CF ₃ -5-Br-6-Cl	2	"	"	"	"	"	olej
83	3-CF ₃ -5-Cl	2	"	"	"	"	"	120-122
84	3-CF ₃ -5-Br	2	"	"	"	"	"	146-148
85	3-Cl-5-CF ₃	2	"	OCH ₃	"	"	"	olej
86	3,5-Cl,Cl	2	"	"	"	"	"	olej
87	4-OH ₃ -5-Br	2	"	H	"	CF ₃	NO ₂	58-60
88	3-Cl-5-CF ₃	2	-COCH ₃	Cl	"	"	"	75-77
89	3-Cl-5-CF ₃	2	H	H	CF ₃	"	"	olej
90	3,5-Cl,Cl	2	"	"	"	"	"	92-94
91	3-CF ₃ -5-Br-6-Cl	2	"	"	"	"	"	olej
92	5-CF ₃ -6-Cl	2	"	"	"	"	"	142-144
93	5-Cl	2	"	"	"	"	"	olej
94	3-CF ₃ -6-Cl	2	"	"	"	"	"	157-159
95	3-Cl-5-Cl-6-CH ₃	2	"	"	"	"	"	110-111
96	4-CH ₃ -5-Br	2	"	"	"	"	"	olej
97	3-Br-5-Cl	2	"	"	"	"	"	96-98

1	2	3	4	5	6	7	8	9
98	3-Cl-5-Br	2	"	"	"	"	"	87-90
99	3-CF ₃ -6-Cl	2	"	"	"	"	"	83-86
100	5-CF ₃ -6-Cl	2	"	"	"	"	"	162-165
101	3,5-Cl,Cl	2	"	"	"	"	"	73-75
102	3-Cl-5-CF ₃	2	"	"	"	"	"	olej

Przykład XIII. W niepolewanych misach o średnicy 9 cm hodowano rośliny ryżu gatunku Chukyo Asahi. W stadium trzech liści sadzonki opryskiwano 10 ml każdego roztworu w stężeniu 100 ppm. Misy przetrzymywano w cieplarni w ciągu jednego dnia w temperaturze 24-25°C i następnie opryskano zawiesiną zarodników Pyricularia oryzae. Po upływie pięciu dni od zakażenia obserwowano ilość uszkodzeń trzeciego liścia sadzonki. Wielkość działania ochroniającego obliczano z następującego równania.

$$\text{Działanie ochroniające w \%} = \left[1 - \frac{\text{Ilość uszkodzeń w opryskiwanych misach}}{\text{Ilość uszkodzeń w nieopryskiwanych misach}} \right] \times 100$$

Wyniki przedstawiono w tabelicy 4.

Tabelica 4

Związek nr	Działanie ochroniające w %	Związek nr	Działanie ochroniające w %	Związek nr	Działanie ochroniające w %
1	91	18	100	35	95
2	100	19	100	36	100
3	100	20	100	37	100
4	100	21	100	38	100
5	100	22	100	39	100
7	100	23	93	40	100
8	100	24	90	41	95
9	83	25	85	42	95
10	86	26	100	43	95
11	84	27	100	44	95
12	100	28	100	45	100
13	92	29	100	46	95
14	100	30	100	47	95
15	100	32	100		
16	100	33	100		
17	100	34	100		

W podobny sposób przeprowadzono test z zastosowaniem każdego składnika aktywnego w stężeniu 50 ppm. Stosowano związki nr nr 54, 60, 61, 64, 65, 67, 68, 69, 75, 76, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 92 i 100. Wielkość działania ochroniającego wynosiła 100.

W innym teście działanie związku nr 7 w różnych stężeniach porównywano z działaniem N-2,6-

-dwufluoro-3,5-dwuchloro-4-pirydylo/-N-4-nitro-2-trójkfluorometylofenyloaminy opisanej w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 965 109, nr 4 140 778 i nr 3 926 611. Wyniki przedstawiono w tabelicy 5.

Tabelica 5

Związek	Działanie ochroniające w %	
	25 ppm	12,5 ppm
Związek nr 7	100	98
Związek porównawczy	0	0

Przykład XIV. W niepolewanych donicach o średnicy 9 cm hodowano rośliny ryżu gatunku Chukyo Asahi. W stadium pięciu liści sadzonki ryżu opryskiwano 20 ml każdego roztworu składnika aktywnego w stężeniu 100 ppm. Donice przetrzymywano w cieplarni w ciągu jednego dnia w temperaturze 24-25°C i następnie rośliny, na których hodowano Rhizoctonia solani przetrzymywano pod osłonami dla inokulacji. Donice przetrzymywano w komorze inokulacyjnej w temperaturze 30°C i przy wilgotności 100%, w ciągu 5 dni. Następnie, mierzono długość uszkodzeń pięciu łodyg w każdej donicy. Wielkość działania ochroniającego obliczano z poniższego równania.

$$\text{Działanie ochroniające w \%} = \left[1 - \frac{\text{Całkowita długość uszkodzeń w opryskiwanych donicach}}{\text{Całkowita długość uszkodzeń w nieopryskiwanych donicach}} \right] \times 100$$

Wyniki przedstawiono w tabelicy 6.

Przykład XV. W niepolewanych donicach o średnicy 9 cm hodowano rośliny ogórka gatunku Suyo. W stadium jednego liścia sadzonki opryskiwano 10 ml każdego roztworu składnika aktywnego w stężeniu 500 ppm. Donice przetrzymywano w cieplarni w ciągu jednego dnia w temperaturze 24-25°C i każdą z nich opryskiwano zawiesiną zarodników Collectotrichum lagenarium. Po upływie 6 dni od zakażenia obserwowano ilość uszkodzeń pierwszych liści. Wielkość działania ochroniającego obliczano jak w przykładzie XIII. Wyniki zestawiono w tabelicy 7.

Tablica 6

Związek nr	Działanie ochraniające w %	Związek nr	Działanie ochraniające w %	Związek nr	Działanie ochraniające w %
2	100	35	100	62	100
3	100	36	92	63	100
4	93	37	100	64	100
6	100	39	100	65	100
7	100	40	100	68	100
8	90	41	95	72	100
14	100	42	95	73	87
15	100	43	95	74	93
16	100	44	95	75	100
18	100	45	100	76	100
19	100	47	95	78	100
26	100	48	100	79	90
29	100	49	100	80	100
30	95	50	100	85	100
31	90	51	95	86	100
32	100	54	90	87	100
33	100	60	100	88	100
34	100	61	100		

Tablica 7

Związek nr	Działanie ochraniające w %
3	100
4	100
7	100
9	100
12	75
14	100
26	90

Przykład XVI. W niepolewanych donicach o średnicy 9 cm hodowano rośliny ogórka Suvo. W stadium pierwszego liścia sadzonki opryskiwano 10 ml roztworu każdego składnika aktywnego w stężeniu 500 ppm. Donice przetrzymywano w cieplarni w ciągu jednego dnia w temperaturze 24–25°C i każdą z nich opryskiwano zawiesiną zarodników *Sphaerotheca fuliginea* (otrzymanych z sadzonek *Sphaerotheca fuliginea*). Po upływie 10 dni od zakażenia obserwowano ilość uszkodzeń pierwszych liści. Wielkość działania ochraniającego obliczono jak w przykładzie XIII. Wyniki zestawiono w tablicy 8.

Jeśli podczas testu stosowano roztwory o stężeniu 100 ppm, to wówczas wielkości działania ochraniającego dla związków nr 62 i nr 66 wynosiły 100.

Tablica 8

Związek nr	Działanie ochraniające w %	Związek nr	Działanie ochraniające w %	Związek nr	Działanie ochraniające
3	100	16	100	31	100
7	100	21	100	32	100
14	95	22	100	33	100
15	100	26	100	34	100
				51	100

Przykład XVII. Mieszaninę 9 ml pożywki z agarem ziemniaczano-glukozowym (PDA) i 1 ml składnika aktywnego wylewano na płytkę Petriego i pozostawiano do zestalenia. Na tej pożywce umieszczano krążki agarowe, na których hodowane były różne grzyby i przetrzymywano w optymalnej temperaturze w ciągu określonej ilości dni. Obserwowano wzrost grzybnii w celu oznaczenia najmniejszego stężenia składnika aktywnego hamującego wzrost grzybów. Stosowano następujące grzyby:

A. *Phytophthora infestans*

B. *Diaporthe citri*

C. *Altenaria solani*

D. *Venturia inaequalis*.

Wyniki przedstawiono w tablicy 9.

Tablica 9

Grzyb	A	B	C	D
Związek nr 3	100	100	10	<1
Związek nr 4	>100	100	100	<1
Związek nr 7	100	<1	<1	<1

Przykład XVIII. Młode sadzonki fasoli zwykłej z obciętymi wszystkimi, oprócz pierwszego po liścienu, liśćmi, przeniesiono do naczynia i pierwsze liście zakażano larwami i dorosłymi osobnikami *Tetranychus telarius* (L). Liście następnie zanurzano na 10 sekund w każdym z roztworów otrzymywanych przez rozcieńczenie do stężenia 800 ppm wodą każdego hygroskopijnego proszku (kompozycja nr 5) zawierającego składnik aktywny.

Liście następnie suszono na powietrzu i przetrzymywano podczas naswietlania w stałej temperaturze 28°C. Po upływie trzech dni oceniano ilość zabitych roztoczy i obliczano procent śmiertelności z następującego wzoru.

$$\text{Procent śmiertelności} = \frac{\text{Ilość zabitych roztoczy}}{\text{Całkowita ilość roztoczy}} \times 100$$

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 10.

Przykład XIX. Każdy składnik aktywny rozpuszczono w acetonie otrzymując roztwory o

Tablica 10

Związek nr	Procent śmiertelności	Związek nr	Procent śmiertelności	Związek nr	Procent śmiertelności
3	100	37	100	101	100
15	100	39	100	102	100
22	100	40	100		40
26	100	41	100	związek porównawczy	
27	100	49	100		
28	100	39	100		
29	100	90	100		
34	100	100	100		

określonym stężeniu. Porcje po 1 ml (400 µg składnika aktywnego) rozprowadzano równomiernie na dnie płytki Petri'ego o średnicy 9 cm tworząc film. W każdej płytce umieszczano 15 dorosłych *Callosobruchus chinensis*, płytkę przykrywano nakrywką i przetrzymywano w ciągu 24 godzin w omocze o stałej temperaturze 25°C. Procent śmiertelności obliczano jak w przykładzie XVIII. Wyniki zestawiono w tablicy 11.

Tablica 11

Związek nr	Procent śmiertelności	Związek nr	Procent śmiertelności
2	100	62	100
9	100	63	100
5	100	65	100
54	100	70	100
60	100	77	100
61	100	81	100

Przykład XIX. Metodą rozcieńczeniową w agarze oznaczano wartości najmniejszego stężenia hamującego związku nr 16 w stosunku do różnych drobnoustrojów. Wyniki przedstawiono w tablicy 12. W przypadku bakterii wyniki odczytywano po upływie 24 godzin od zakażenia, natomiast w przypadku grzybów po upływie 1 tygodnia.

Przykład XXI. W niepolewanych donicach o średnicy 9 cm hodowano rośliny ogórka gatunku Suvo. W stadium jednego liścia sadzonki opryskiwano 10 ml każdego składnika aktywnego w stężeniu 250 ppm. Donice przetrzymywano w cieplarni w ciągu jednego dnia w temperaturze 24–25°C, po czym na liściach ogórka umieszczono krążki wycięte z agaru, otrzymane przez hodowanie *Botrytis cinerea* na pożywce z agarem ziemniaczano-glukozowym (PDA). Po upływie trzech dni zmierzono długość uszkodzeń i wartość działania ochroniającego obliczano jak w przykładzie XIV. Wyniki przedstawiono w tablicy 13.

Tablica 12

	Drobnoustrój	Pożywka	MIC (ppm)
5	<i>Bacillus subtilis</i> (PCI219)		<0,2
	<i>Salmonella typhimurium</i> 209P		<0,2
	<i>Escherichia coli</i>	Agar	12,5
10	<i>Salmonella typhimurium</i> IFO 12529	Bouillon'a	6,25
	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (IFO 3512)		12,5
15	<i>Serratia marcescens</i> IFO 12648		6,25
	<i>Proteus morgani</i> IFO 3848		6,25
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		12,5
20	<i>Penicillium italicum</i>		3,12
	<i>Penicillium chrysogenum</i> (IFO 4626)		3,12
25	<i>Penicillium citrium</i> (IFO 6352)		6,25
	<i>Penicillium funiculosum</i> IFO 6354		6,25
	<i>Aspergillum niger</i> (IFO 6341)		3,12
30	<i>Aspergillum fumigatus</i> (IFO 4057)	Agar	6,25
	<i>Aspergillum flavus</i> (IFO 6343)	Sabouraud'a	6,25
35	<i>Aureobasidium pullulans</i> IFO 6353		6,25
	<i>Chaetomium globosum</i> (IFO 6347)		3,12
40	<i>Gliocladium virens</i> (IFO 9166)		12,5
	<i>Myrothecium verticillaria</i> IFO 6133		6,25
45	<i>Gibberella fujikuroi</i> (IFO 6349)		12,5
	<i>Trametes snginea</i>		6,25

Tablica 13

	Związek nr	Działanie ochroniające w %	Związek nr	Działanie ochroniające w %
50	7	100	29	100
55	14	95	30	100
	16	100	33	100
	17	92	34	100
	18	100	35	100
60	19	100	36	95
	21	100	37	93
	22	100	48	100
	23	91	49	100
65	26	85	50	100

(W taki sam sposób, stosując jednak mniejsze stężenie składnika aktywnego, przeprowadzono test porównawczy pomiędzy związkami nr 7 i związkiem porównawczym. Wyniki przedstawiono w tabelicy 14.

Tabela 14

Związek	Działanie ochroniające w % (62,5 ppm)
Związek nr 7	100
Związek porównawczy	0

Przykład XXII. W niepolewanej donicy o średnicy 9 cm hodowano rośliny ogórka gatunku Suvo. W stadium dwóch liści sadzonki opryskiwano 20 ml roztworu każdego składnika aktywnego w stężeniu 500 ppm. Donicę przetrzymywano w cieplarni w ciągu jednego dnia w temperaturze 24–25°C, po czym spryskiwano zawiesiną zarodników *Plasmopara viticola*. Po upływie sześciu dni od zakażenia notowano ilość uszkodzeń sadzonek. Wielkość działania ochroniającego obliczano jak w przykładzie XIII. Wyniki przedstawiono w tabelicy 15.

Tabela 15

Związek nr	Działanie ochroniające w %
4	100
7	100
20	100
26	93
33	85
34	83
51	100
88	100

Przykład XXIII. Koncentraty do sporządzania emulsji zawierającej składniki aktywne (kompozycja nr 3) zawieszono w wodzie w stężeniu 600 ppm. W każdej emulsji zanurzano na okres 10 sekund liść kapusty. Po wysuszeniu na powietrzu każdy liść kładziono na wilgotnej bibule filtracyjnej umieszczonej w każdej płytce Petri'ego o średnicy 9 cm. Następnie umieszczano larwy *Plutella xylostella* z 2–3 okresu między wylinieniem i płytkę przykrywano nakrywką a następnie przetrzymywano w komorze o stałej temperaturze 28°C i podczas naświetlania. Po upływie ośmiu dni notowano śmiertelność i wyliczano procent śmiertelności. Wyniki przedstawiono w tabelicy 16.

Pirydyloaniliny według wynalazku wykazują doskonałe działanie zwalczające szkodliwe organizmy, takie jak owady, roztocza, grzyby i bakterie, np. doskonałe działanie przeciwgrzybowe i przeciwbakteryjne i niszczą szkodliwe grzyby i bakterie rozmnażające się na produktach przemysłowych, ziarnach i owocach podczas ich przechowy-

Tabela 16

Związek nr	Śmiertelność w %	Związek nr	Śmiertelność w %	Związek nr	Śmiertelność w %
7	100	57	100	68	100
15	100	58	100	70	100
29	100	59	100	74	100
40	100	60	100	77	100
41	100	61	100	81	100
42	100	62	100	83	100
43	100	63	100	87	100
52	100	64	100	Związek porównawczy	0
53	100	65	100		
55	100	66	100		
56	100	67	100		

wania, takie jak *Aspergillus* sp., *Gibberella* sp. i *Penicillium* sp.

Pirydyloaniliny wykazują również skuteczność podczas zwalczania szkodliwych organizmów rozwijających się na uprawach zbożowych i w sadach oraz pod glebą, np. owadów, takich jak łusko-skrzydłe, np. *Plutella xylostella*, *Mamestra brassicae* i *Spodoptera litura*; równoskrzydłe, np. *Nephotettix cineticus* i *Delphacodes striatella*; tegopokrywe, np. *Callasobruchus chinensis* i *Epilachna vigintioctopunctata*; dwuskrzydłe, np. *Musca domestica* i *Culex pipiens pallens*; lub roztoczy, takich jak *Tetranychus urticae*, *Tetranychus telarius* i *Panonychus citri*; a także grzybów i bakterii rozwijających się na roślinach, takich jak *Pyricularia oryzae*, *Rhizoctonia solani*, *Collectotrichum lagenarium*, *Pseudoperonospora cubensis*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Phytophthora infestans*, *Diaporthe citri*, *Alternaria solani*, *Venturia inaequalis*, *Plasmopara viticola*, *Botrytis cinerea*, *Puccinia recondita* i *Sclerotinia sclerotiorum*.

Pirydyloaniliny wykazują doskonałe działanie zwalczające różne szkodliwe organizmy, zwłaszcza szkodliwe w rolnictwie i sadownictwie grzyby.

Związki o wzorach 3 i 5 są szczególnie skuteczne w zastosowaniu w rolnictwie i sadownictwie gdyż zwalczają one doskonale *Botrytis cinerea*, *Plasmopara viticola*, *Collectotrichum lagenarium*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Pyricularia oryzae*, *Rhizoctonia solani* itp.

Stężenie stosowanej pirydyloaniliny zależy od typu szkodliwego organizmu, sposobu podawania, rodzaju kompozycji oraz dawki składnika aktywnego. Stężenie nie jest krytyczne i wynosi zwykle 1–10.000 ppm, korzystnie 20–2.000 ppm.

Gdy związki wytwarzane sposobem według wynalazku są stosowane jako składniki aktywne środków owadobójczych, roztoczebójczych, grzybobójczych lub bakteriobójczych, to wówczas można sporządzać różne preparaty, takie jak pyły, hęgro-

skopijne proszki, koncentraty do sporządzania emulsji, obojętne zawiesiny, roztwory w oleju, aerosole itp., zawierające adjuwanty w przypadku środków do stosowania rolniczego. Preparaty takie można stosować po rozcieńczeniu lub bez rozcieńczenia do odpowiedniego stężenia.

Odpowiednimi adjuwantami są nośniki sproszkowane, takie jak talk, kaolin, bentonit, ziemia okrzemkowa, krzemionka, glina i skrobia; ciekłe rozcieńczalniki, takie jak woda, ksylen, toluen, dwumetylosulfotlenek, dwumetyloformamid, acetonitryl i alkohol; środki rozpraszające, rozpylające itp.

Stężenie składnika aktywnego w kompozycji owadobójczej, roztoczobójczej, grzybobójczej lub bakteriobójczej wynosi zwykle 5–80% wagowych w przypadku oleistego koncentratu, 0,5–30% wagowych w przypadku preparatu pylistego, oraz 5–60% wagowych w przypadku higroskopijnego proszku. Możliwe jest także sporządzanie mieszanin z innymi środkami rolniczymi, takimi jak inne środki owadobójcze lub roztoczobójcze oraz regulatory wzrostu roślin.

Czasami stwierdza się występowanie efektu synergistycznego. Jako inne środki rolnicze można stosować estry organiczne kwasu fosforowego, karbaminy, dwu- lub tiokarbaminiany, związki chloroorganiczne, związki dwunitrowe, związki siarkoorganiczne, związki metaloorganiczne, antybiotyki, podstawione etery dwufenylowe, pochodne mocznika, związki triazynowe, pochodne benzoilomocznika, związki pyretroidowe, imidy i benzimidazole, a w szczególności benzoilomocznikowe środki owadobójcze, takie jak N-/2,6-dwufluorobenzoilo-/N'-/p-chlorofenilo/mocznik; pyretroidowe środki owadobójcze, takie jak α -cyjano-3-fenoksybenzylo-2-/4-chlorofenilo/izowalerian; imidy o działaniu bakteriobójczym, takie jak N-/3,5-dwuchlorofenilo-/1,2-dwumetylocyklopropano-1,2-dwukarboksyimid; benzimidazolowe środki bakteriobójcze, takie jak 1-/butylokarbamilo-/2-benzimidazolokarbaminian metylu; tiokarbaminianowe środki bakteriobójcze, takie jak chlorowoderek N-/3-dwumetyloaminopropilo/tiokarbaminianu S-etylu; dwutiokarbaminianowe środki bakteriobójcze, takie jak etylenobisdwutiokarbaminian manganu; oraz mocznikowe środki bakteriobójcze, takie jak 2-cyjano-N-/etylamino-karbonylo-/2-/metoksyimino/acetamid.

Typowymi kompozycjami rolniczymi według wyznaczenia są kompozycje grzybobójcze.

Typowymi postaciami kompozycji są higroskopijne proszki i koncentraty do sporządzania emulsji. Do typowych kompozycji należą następujące

Środek szkodnikobójczy (koncentrat)

	Zwykle	Korzystnie
Składnik aktywny	2–80% wag.	5–80% wag.
Ciekły lub stały nośnik	(Adjuwant)	10–95% wag.
Środek powierzchniowo czynny	(98–20% wag.)	1–20% wag.

Higroskopijny proszek

Składnik aktywny	5–70% wag.
Staly nośnik	10–90% wag.
Środek powierzchniowo czynny	3–20% wag.

Koncentrat do sporządzania emulsji

Składnik aktywny	5–80% wag.
Ciekły nośnik	10–95% wag.
Środek powierzchniowo czynny	3–30% wag.

Do odpowiednich adjuwantów należą sproszkowane nośniki, takie jak talk, kaolin, bentonit, ziemia okrzemkowa, krzemionka, glina i skrobia; ciekłe nośniki, takie jak woda, ksylen, toluen, dwumetylosulfotlenek, dwumetyloformamid, acetonitryl i alkohol; oraz środki powierzchniowo czynne, takie jak alkilobenzenosulfonian sodowy, eter alkilopolioksyetylenowy, produkt kondensacji naftalenosulfonianu sodowego z formaldehydem, eter dodecylofenylowy polioksyetylenoglikolu, eter laurylowy polioksyetylenowy, ester polioksyetylenowy kwasu tłuszczowego, alkilosiarczan sodowy, siarczan eteru alkiloarylowego polioksyetylenowy oraz dwualkilobursztynian itp.

Kompozycja nr 1

Części wagowych

Składnik aktywny	20
Ksylen	72
Eter alkilofenylowy polioksyetylenowy	8

Składniki miesza się jednorodnie i rozpuszcza, otrzymując koncentrat do sporządzania emulsji.

Kompozycja nr 2

Części wagowych

Składnik aktywny	5
Talk	95

Składniki miesza się i otrzymuje preparat pylisty.

Kompozycja nr 3

Części wagowych

Składnik aktywny	20
Ksylen	60
Eter polioksyetylenoalkiloarylowy	20

Składniki miesza się i rozpuszcza, otrzymując koncentrat do sporządzania emulsji.

Kompozycja nr 4

Części wagowych

Preparat „Jeeklite”	78
Produkt kondensacji naftalenosulfonianu sodowego z aldehydem	2
Mieszanka 50 : 50 siarczanu eteru polioksyetylenoalkiloarylowego i drobnoziarnistego dwutlenku krzemu	5
Drobnoziarnisty dwutlenek krzemu	15

Mieszankę powyższych składników miesza się w stosunku wagowym 4 : 1 ze składnikiem aktywnym i otrzymuje higroskopijną kompozycję.

Kompozycja nr 5

Części wagowych

Składnik aktywny	70
Preparat „Jeeklite”	10

Mieszana 50 : 50 siarczanu eteru polioksyetylenoalkiloarylowego i drobnoziarnistego dwutlenku krzemu 20

Składniki miesza się i proszkuje otrzymując higroskopijny proszek.

Kompozycja nr 6 Części wagowych

Składnik aktywny	30
Laurylosiarczan sodowy	2
Dwunaftylometanosulfonian sodowy	3
Drobnoziarnisty dwutlenek krzemu (SiO ₂ ·nH ₂ O)	20
Ziemia okrzemkowa	45

Składniki miesza się i otrzymuje higroskopijny proszek.

Kompozycja nr 7 Części wagowych

Składnik aktywny	5
Ksylen	91
Eter polioksyetylenoalkilofenyłowy	4

Składniki miesza się i otrzymuje koncentrat do sporządzania emulsji.

Kompozycja nr 8 Części wagowych

Składnik aktywny	5
Drobnoziarnisty dwutlenek krzemu	10
Preparat „Jeeklite”	80
Mieszana siarczanu eteru polioksyetylenoalkiloarylowego i drobnoziarnistego dwutlenku krzemu (50 : 50)	5

Składniki miesza się i proszkuje, otrzymując higroskopijny proszek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek szkodnikobójczy, **znamienny tym**, że zawiera 2—80% wagowych składnika aktywnego i 98—20% wagowych adjuwanta, przy czym składnikiem aktywnym jest pirydyloanilina o wzorze 1, w którym X oznacza grupę trójfluorometylową, atom chlorowca, niższą grupę alkilową lub niższą grupę alkoksylową; n jest liczbą całkowitą 0—4; R oznacza atom wodoru lub grupę acetylową; Y oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkilotioloową, grupę hydroksylową, grupę azydową lub grupę fenoksyloową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową; Z₁, Z₂ i Z₃ oznaczają grupę trójfluorometylową, lub grupę nitrową, z tym, że co najmniej jeden podstawnik X jest grupą trójfluorometylową lub niższą grupą alkilową jeśli n jest liczbą całkowitą 3 lub 4.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowi grzybobójczy higroskopijny proszek lub koncentrat do sporządzania emulsji, w skład których wchodzi 2—80% wagowych składnika aktywnego, 1—20% wagowych środka powierzchniowo czynnego i 10—95% wagowych ciekłego lub stałego nośnika.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowi higroskopijny proszek zawierający 5—70% wagowych składnika aktywnego, 10—90% wagowych sproszkowanego nośnika i 3—20% wagowych środka powierzchniowo czynnego, lub koncentrat do sporządzania emulsji zawierający 5—80% składnika aktywnego, 10—95% ciekłego nośnika oraz 3—20% środka powierzchniowo czynnego.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik aktywny zawiera N-/3-chloro-5-trójfluorometylo-2-pirydylo/-2,6-dwunitro-3-chloro-4-trójfluorometyloanilinę.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik aktywny zawiera N-/3-chloro-5-trójfluorometylo-2-pirydylo/-2,6-dwunitro-3-/o-hydroksyfenoksy/-4-trójfluorometyloanilinę.

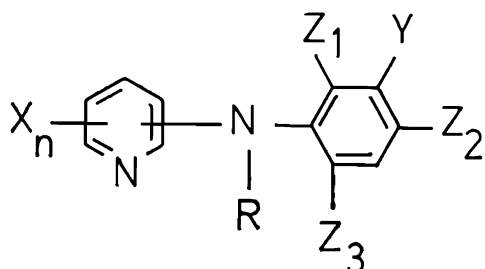
6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik aktywny zawiera N-/3-chloro-5-trójfluorometylo-2-pirydylo/-2,6-dwunitro-3-etoksy-4-trójfluorometyloanilinę.

7. Sposób wytwarzania pirydyloaniliny o wzorze 1, w którym X oznacza grupę trójfluorometylową, atom chlorowca, niższą grupę alkilową lub niższą grupę alkoksylową; n oznacza liczbę 0—4; R oznacza atom wodoru lub grupę acetylową; Y oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkilotioloową, grupę hydroksylową, grupę azydową lub grupę fenoksyloową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową; Z₁, Z₂ i Z₃ oznaczają grupę trójfluorometylową lub grupę nitrową, z tym, że co najmniej jeden podstawnik X jest grupą trójfluorometylową lub niższą grupą alkilową jeśli n jest liczbą całkowitą 3 lub 4, **znamienny tym**, że pirydynę o wzorze 6, w którym U oznacza atom chlorowca lub grupę aminową; X i n mają znaczenie podane uprzednio dla wzoru 1, poddaje się reakcji z benzenem o wzorze 7, w którym W oznacza atom chlorowca lub grupę aminową; Y₁ oznacza atom wodoru lub atom chlorowca; Z₁, Z₂ i Z₃ mają znaczenie podane dla wzoru 1, z tym, że U oznacza atom chlorowca gdy W oznacza grupę aminową lub U oznacza grupę aminową gdy W oznacza atom chlorowca, prowadząc reakcję w obecności zasady i otrzymując pirydyloanilinę o wzorze 8, w którym X, X₁, Z₁, Z₂, Z₃ i n mają znaczenie podane przy omówieniu wzoru 1, a następnie ewentualnie pirydylochlorowcoanilinę o wzorze 8, w której Y₂ jest atomem chlorowca, poddaje się reakcji z azydkiem sodowym, merkaptanem niższego alkilu lub związkiem o wzorze HO-Y₄, w którym Y₄ oznacza atom wodoru, niższą grupę alkilową lub grupę fenyloową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową, w obecności zasady, i ewentualnie otrzymany produkt acyluje się.

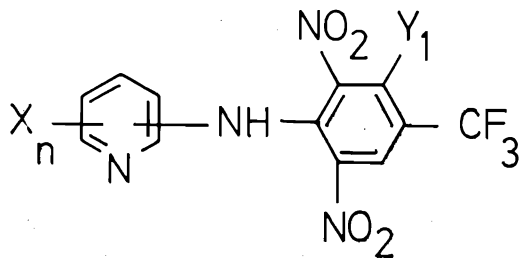
8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że aminopirydynę o wzorze 6, w którym U oznacza grupę aminową, X oznacza atom chlorowca, grupę trójfluorometylową, niższą alkilową lub niższą alkoksylową, n oznacza liczbę 0—4, poddaje się reakcji w obecności zasady z chlorobenzenem o wzorze 7, w którym W oznacza atom chloru, a Y, Z₁, Z₂ i Z₃ mają znaczenie podane w zastrz. 7.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w zakresie temperatur od -100°C do $+200^{\circ}\text{C}$.

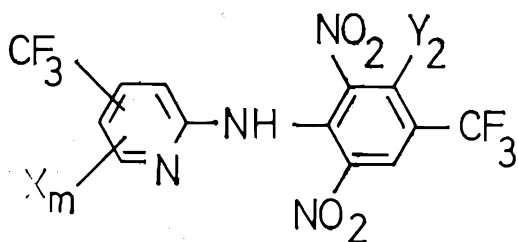
10. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że aminopirydynę o wzorze 6, w którym U oznacza grupę aminową poddaje się reakcji z dwuchlorowcobenzenem o wzorze 7, w którym Y_1 oznacza atom chlorowca w obecności zasady i otrzymuje pirydylochlorowcoaminię o wzorze 8, w którym Y oznacza atom chlorowca, a następnie związek ten poddaje się reakcji z azydkiem sodowym, merkaptanem alkilu lub związkiem o wzorze HO-Y_4 ,



WZÓR 1



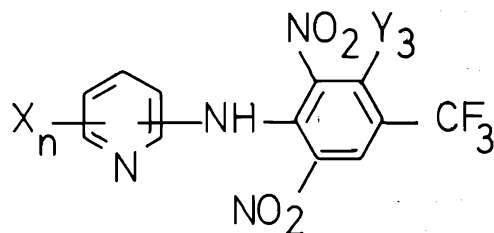
WZÓR 2



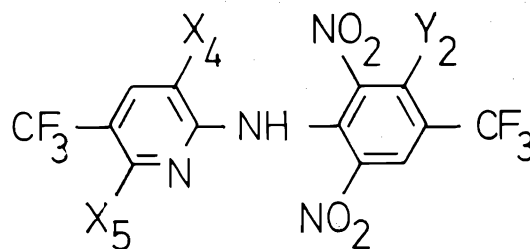
WZÓR 3

w którym Y_4 ma znaczenie podane w zastrz. 7, przy czym wytwarza się pirydyloaminię o wzorze 10, w którym Y_3 oznacza grupę hydroksylową, niższą grupę alkylotiolową, grupę azydową lub grupę fenoksyłową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową; X, Z_1 , Z_2 , Z_3 i n mają znaczenie podane w zastrz. 7.

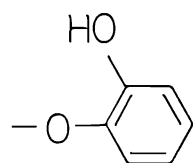
11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że reakcję aminopirydyny z dwuchlorowcobenzenem prowadzi się w temperaturze od -100°C do 200°C , a reakcję w następnym etapie w temperaturze od -30°C do 170°C .



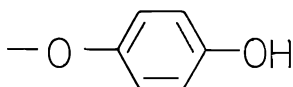
WZÓR 4



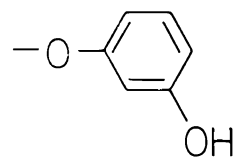
WZÓR 5



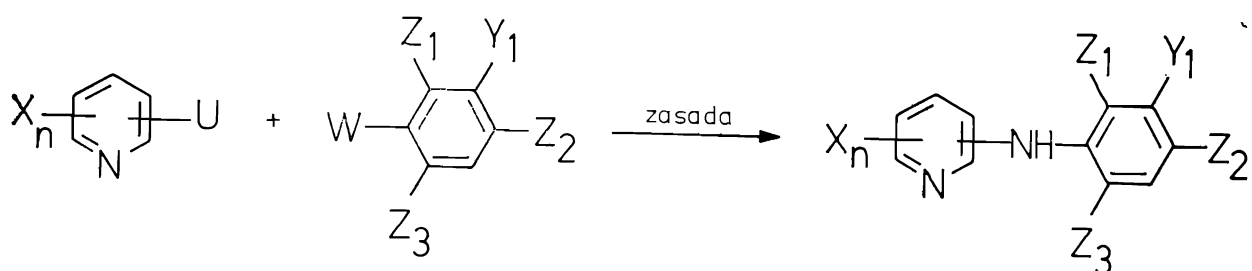
WZÓR 13



WZÓR 14



WZÓR 15

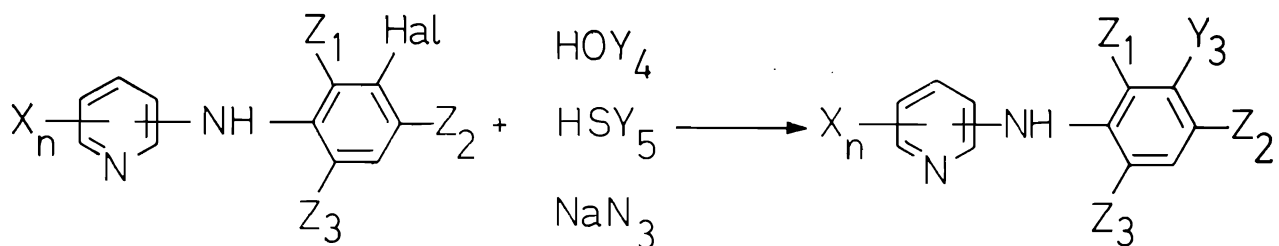


WZÓR 6

WZÓR 7

WZÓR 8

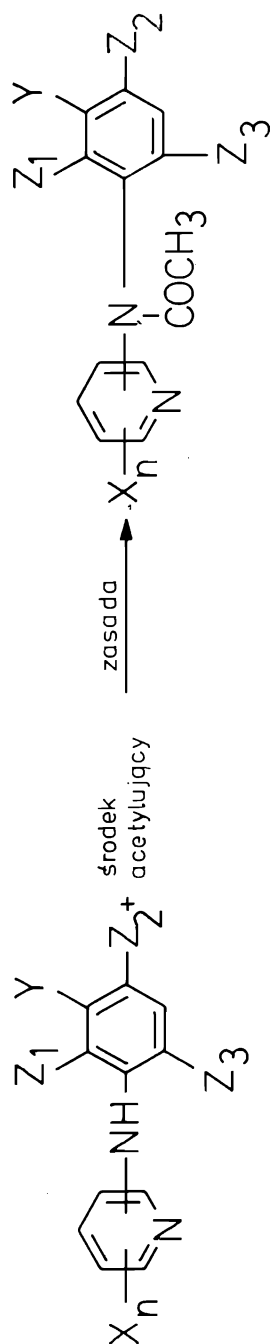
SCHEMAT 1



WZÓR 9

WZÓR 10

SCHEMAT 2



WZÓR 11

WZÓR 12