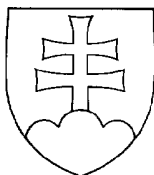


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **1137-93**
(22) Dátum podania: **19.10.93**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **07/971 025**
(32) Dátum priority: **03.11.92**
(33) Krajina priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia: **08.06.94**
(45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: **12.07.99**
(86) Číslo PCT:

(11) Číslo dokumentu:

280 061

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. ⁶

C 07D 207/337

A 01N 43/36

C 07D 207/34

(73) Majiteľ patentu: American Cyanamid Company, Wayne, NJ, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Henegar Kevin Edward, Portage, MI, US;
Addor Roger Williams, Pennington, NJ, US;

(54) Názov vynálezu: **Pyroltiokarboxamidy, insekticídne a akaricídne prostriedky na ich báze a ich použitie**

(57) Anotácia:
Pyroltiokarboxamidy, ktoré sú užitočné pri hubení
hmyzu a roztočov, pesticídne prostriedky na báze
týchto zlúčenín a ich použitie na ochranu rastlín pred
napadnutím hmyzom a roztočmi.

Oblasť techniky

Vynález sa týka pyroliťokarboxamidových zlúčenín, ktoré sú užitočné na hubenie hmyzu a roztočov. Ďalej sa vynález týka pesticídnych prostriedkov na báze týchto zlúčenín a ich použitia na ochranu rastlín pred napadnutím hmyzom a roztočmi.

Doterajší stav techniky

Napriek súčasnej obchodnej dostupnosti insekticídov a akaricídov sa stále vyskytuje poškodenie plodín a to tak v štádiu rastu, ako po zbere, pôsobením hmyzu a roztočov. V dôsledku toho stále pokračuje výskum, ktorý je zameraný na získanie nových a účinnejších insekticídov a akaricídov.

Úlohou tohto vynálezu je vyvinúť pyroliťokarboxamidové zlúčeniny, ktoré by boli vysoko účinné pri potláčaní hmyzu a roztočov.

Ďalšou úlohou tohto vynálezu je vyvinúť spôsob ochrany rastúcich rastlín pred napadnutím hmyzom a roztočmi, spočívajúci v aplikácii insekticídne alebo akaricídne účinného množstva týchto pyroliťokarboxamidových zlúčenín na listy týchto rastlín alebo na pôdu, alebo do vody, v ktorej rastú.

Tieto a ďalšie úlohy, ktoré vynález rieši, sú zrejmé z nasledujúceho podrobného opisu.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu sú pyroliťokarboxamidové zlúčeniny, ktoré sú vysoko účinné insekticídne a akaricídne činnidlá, vhodné na hubenie škodcov zo skupiny hmyzu a roztočov a na ochranu agronomických plodín pred napadnutím týmito škodcami.

Predmetom vynálezu sú tiež insekticídne a akaricídne prostriedky na báze týchto zlúčenín a spôsoby použitia týchto zlúčenín a prostriedkov na hubenie hmyzu a roztočov a na ochranu rastúcich alebo zbraných rastlín pred napadnutím hmyzom alebo roztočmi.

Insekticídne a akaricídne účinné pyroliťokarboxamidové zlúčeniny podľa tohto vynálezu je možné charakterizovať všeobecným vzorcom (I)



kde

W predstavuje skupinu všeobecného vzorca



kde R_1 a R_2 jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alebo

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

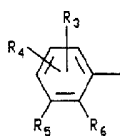
ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty;

X predstavuje atóm chlóru alebo brómu; kyanoskupinu, nitroskupinu, zvyšok Q alebo

alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty;

Q predstavuje zvyšok všeobecného vzorca



kde

R_3 a R_4 jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, nitroskupinu, kyanoskupinu alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným alebo viacerými atómami halogénu;

R_5 a R_6 vytvárajú dohromady s atómami, ku ktorým sú pripojené,

päťčlenný alebo šesťčlenný heterocyklický kruh obsahujúci 1 alebo 2 atómy kyslíka a prípadne substituovaný jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným alebo viacerými atómami halogénu;

Y predstavuje atóm vodíka, atóm chlóru, atóm brómu, kyanoskupinu, nitroskupinu, skupinu všeobecného vzorca $\text{S(O)}_n\text{T}$, zvyšok Q,

alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alebo

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty;

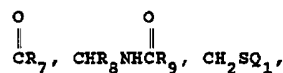
Z predstavuje atóm vodíka, atóm chlóru, atóm brómu, skupinu všeobecného vzorca $\text{S(O)}_n\text{T}$ alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu;

T predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu;

n predstavuje celé číslo 0, 1 alebo 2;

R predstavuje zvyšok vzorca A, OA alebo kyanoskupinu;

A predstavuje atóm vodíka, skupinu všeobecného vzorca

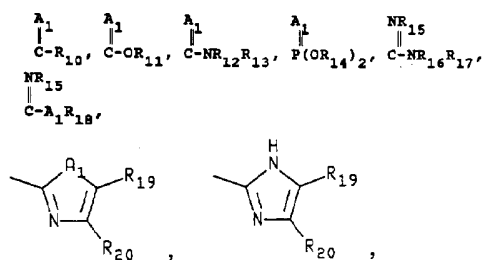


alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu,

jednou trialkylsilylskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou alebo dvoma alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným až tromi atómami halogénu, jednou alkyltioskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka jednou fenylskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou fenoxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou benzyloxyskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou fenylkarbonyloxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou benzyloxyskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou alebo alkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou; R₇ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, z ktorých každá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou alebo dvoma alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným až tromi atómami halogénu, jednou alkyltioskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou fenylskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou fenoxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou benzyloxyskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka a-

lebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou fenylkarbonyloxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou benzyloxykarbonylskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou, alkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, fenoxyskupinami, alkyltioskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, alkylsulfonfylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylsulfonfylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetyl-skupinami, fenoxyskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, alkylsulfonfylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylsulfonfylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetyl-skupinami, 1- alebo 2-naftylskupinu, 2-, 3 alebo 4-pyridylskupinu, prípadne substituovanú jedným až tromi atómami halogénu, alkoxyskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným až tromi atómami halogénu, alebo alkenyloxyskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným až tromi atómami halogénu; R₈ predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka; R₉ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, kyanoskupinami, nitroskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo trifluórmetyl-skupinami, 2- alebo 3-tienylskupinu alebo 2- alebo 3-furylskupinu;

Q_1 predstavuje skupinu všeobecného vzorca



kyanoskupinu,

alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, kyanoskupinami alebo fenylyskupinami alebo fenylyskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami, trifluórmetylskupinami alebo skupinami všeobecného vzorca $NR_{21}R_{22}$;

A_1 predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

R_{10} predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo fenylyskupinu;

R_{11} predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;

R_{12} a R_{13} jednotlivo nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo obidva tieto zvyšky dohromady predstavujú spoločne s atómom, ku ktorému sú pripojené, päťčlenný až sedemčlenný kruh;

R_{14} predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

R_{15} predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo spoločne s jedným zo zvyškov R_{16} alebo R_{18} , a atómy, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavujú päťčlenný až sedemčlenný kruh, ktorý je prípadne substituovaný jednou alebo dvoma alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka;

R_{16} a R_{17} jednotlivo nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

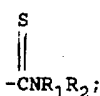
R_{18} predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo spoločne s R_{15} , a atómy, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavuje päťčlenný až sedemčlenný kruh, ktorý je prípadne substituovaný jednou alebo dvoma alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka;

R_{19} a R_{20} jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo obidva dohromady môžu predstavovať kruh, v ktorom $R_{19}R_{20}$ znamená skupinu vzorca $-CH=CH-CH=CH-$; a

R_{21} a R_{22} jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka; pričom keď je zvyšok W pripojený v polohe 2 alebo 5 pyrolového kruhu, má symbol R iný význam ako význam vodíka.

Z insekticídne a akaricídne účinných zlúčenín podľa vynálezu sa venuje prednosť pyroltiokarboxamidovým zlúčeninám všeobecného vzorca (I), kde

W predstavuje zvyšok všeobecného vzorca

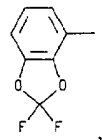


kde

R_1 a R_2 jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

X predstavuje zvyšok Q alebo fenylyskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viac atómov halogénu, alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viac atómov halogénu;

Q predstavuje zvyšok vzorca



Y predstavuje atóm vodíka, chlóru alebo brómu, kyanoskupinu, nitroskupinu alebo trifluórmetylskupinu;

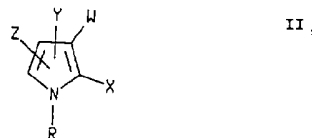
Z predstavuje atóm vodíka, chlóru alebo brómu, alebo trifluórmetylskupinu;

R predstavuje zvyšok A alebo kyanoskupinu;

A predstavuje atóm vodíka, zvyšok všeobecného vzorca $C(=O)R_7$ alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou kyanoskupinou, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, jednou benzylkarbonyloxyskupinou alebo jednou fenylykarbonyloxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou alkylskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka; a

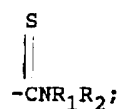
R_7 predstavuje fenylyskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetylskupinami.

Väčšia prednosť sa zo zlúčenín podľa vynálezu venuje zlúčeninám všeobecného vzorca II



kde

W predstavuje zvyšok všeobecného vzorca

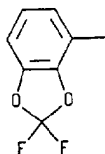


kde

R_1 a R_2 jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

X predstavuje zvyšok Q alebo fenylyskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viac atómov halogénu, alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viac atómov halogénu;

Q predstavuje zvyšok vzorca

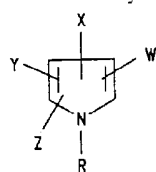


Y predstavuje atóm vodíka, chlóru alebo brómu, alebo trifluórmetylskupinu;

Z predstavuje atóm chlóru alebo brómu, alebo trifluórmetylskupinu; a

R predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je substituovaná jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atómami uhlíka.

Predmetom vynálezu sú tiež nové pyrolytiokarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca (I)



(I)

kde

W, X, Y, Z a R majú význam uvedený pri všeobecnom vzorci (I), pričom a) keď je zvyšok W pripojený v polohe 3 pyrolového kruhu, zvyšok X je pripojený v polohe 4 pyrolového kruhu a symboly Y, Z a R všetky predstavujú atómy vodíka, potom X má iný význam ako význam 2- alebo 3-chlórphenylskupiny; b) keď je zvyšok W pripojený v polohe 2 alebo 5 pyrolového kruhu, potom symbol R má iný význam ako význam atómu vodíka a c) keď obidva symboly R_1 a R_2 predstavujú atómy vodíka, potom symboly X a Y majú iný význam ako význam fenylskupiny, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viac atómov halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným alebo viacerými atómami halogénu.

Ako príklady prvkov spadajúcich do rozsahu pojmu "halogén", ako sa používa, je možné uviesť fluór, chlór, bróm a jód.

Predmetom vynálezu je ďalej spôsob hubenia hmyzu a roztočov, ktorého podstata spočíva v tom, že sa tento hmyz a roztoče, miesto na ktorom sa vyskytujú, ich zdroj potravy alebo ich habitat uvedie do styku s insekticídne alebo akaricídne účinným množstvom pyrolytiokarboxamidovej zlúčeniny všeobecného vzorca (I), kde jednotlivé symboly majú uvedený význam, pričom keď je zvyšok W pripojený v polohe 2 alebo 5 pyrolového kruhu, má symbol R iný význam ako význam vodíka.

Ďalej je predmetom vynálezu tiež spôsob ochrany rastúcich rastlín pred napadnutím hmyzom a roztočmi, ktorého podstata spočíva v tom, že sa na listy týchto rastlín alebo na pôdu, alebo do vody, v ktorej rastliny rastú, aplikuje insekticídne alebo akaricídne účinné množstvo pyrolytiokarboxamidovej zlúčeniny všeobecného vzorca (I), kde jednotlivé symboly majú uvedený význam, pričom keď je zvyšok W pripojený v polohe 2 alebo 5 pyrolového kruhu, má symbol R iný význam ako význam vodíka.

Na ochranu plodín pred napadnutím hmyzom alebo roztočmi v praxi obvyčajne stačí, keď sa na rastliny alebo pôdu, v ktorej plodiny rastú, aplikuje asi 10 až asi 10 000 ppm a prednostne asi 100 až asi 5 000 ppm pyrolytiokarbo-

xamidovej zlúčeniny všeobecného vzorca (I) vo forme disperzie vo vode alebo inom kvapalnom nosiči.

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I) podľa vynálezu sú tiež účinné pri hubení hmyzu a roztočov pri aplikácii na listy rastlín a/alebo do pôdy alebo vody, v ktorej rastliny rastú, v množstve zodpovedajúcom pomeru približne 0,100 až 4,0 kg/ha, vztiahnuté na účinnú zložku.

Zlúčeniny podľa vynálezu sú síce účinné pri potláčaní hmyzu a roztočov, keď sa používajú samotné, môžu sa však tiež používať v kombinácii s insekticídne a akaricídne účinným množstvom jednej alebo viac iných biologicky účinných chemikálií. Tak napríklad je možné zlúčeniny podľa vynálezu účinne používať v spojení alebo v kombinácii s fosfátmi, karbamátmi, cyklodiénnymi, endotoxínmi bacillus turingiensis (Bt), fenolovými zlúčeninami cínu, pyretroidmi, formamidínmi, chlórovanými uhľovodíkmi, benzoylfenylmočovinami a pod.

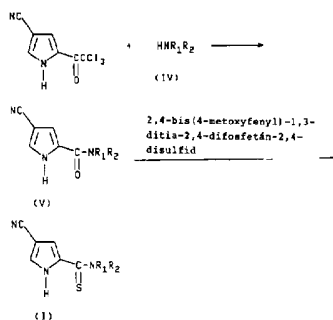
Zlúčeniny podľa vynálezu je možné spracovávať na emulgovateľné koncentráty, tekuté suspenzné koncentráty alebo zmáčateľné prášky, ktoré sa riedia vodou alebo iným vhodným polárnym rozpúšťadlom, obvyčajne in situ, a potom aplikujú vo forme zriedeného prostriedku. Zlúčeniny podľa vynálezu je tiež možné spracovávať na suché kompaktné granuly, granulárne prostriedky, poprašky, popraškové koncentráty, koncentrované suspenzie, mikroemulzie a pod. Všetky tieto prostriedky je možné aplikovať na osivo, pôdu, vodu a/alebo listy s cieľom dosiahnuť požadovanú ochranu rastlín. Tieto prostriedky obsahujú zmes zlúčenín podľa vynálezu s inertnými pevnými alebo kvapalnými riedidlami.

Tak napríklad zmáčateľné prášky, poprašky a popraškové koncentráty je možné vyrábať tak, že sa spolu melie a mieša asi 25 až asi 85 % hmotnostných zlúčenín všeobecného vzorca (I), asi 75 až asi 15 % hmotnostných pevných riedidla, ako je bentonit, kremelina, kaolín, atapulgit a pod., asi 1 až asi 5 % hmotnostných dispergačného činidla, ako je lignosulfonát sodný a asi 1 až 5 % hmotnostných neiónového povrchovo aktívneho činidla, ako je oktylfenoxypolyetoxyetanol, nonylfenoxypolyetoxyetanol a pod.

Typický emulgovateľný koncentrát je možné získať rozpustením asi 15 až asi 70 % hmotnostných pyrolytiokarboxamidovej zlúčeniny v asi 85 až asi 30 % hmotnostných rozpúšťadla, ako je izoforón, toluén, butylcellosolv, metylacetát, propylénglykolmonometyléter a pod., potom sa vo vzniknutom roztoku disperguje asi 1 až asi 5 % hmotnostných neiónového povrchovo aktívneho činidla, ako je alkylfenoxypolyetoxyalkohol.

Niektoré zo zlúčenín všeobecného vzorca (II) podľa tohto vynálezu, kde X predstavuje kyanoskupinu; Y, Z a R znamenajú atómy vodíka a W má uvedený význam, je možné vyrobiť spôsobom znázorneným v diagrame I.

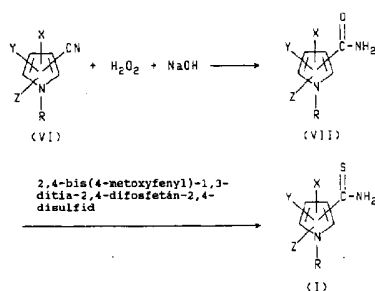
Diagram I



2-Trichlóracetylpyrol-4-karbonitril sa nechá reagovať s aspoň asi jedným molárnym ekvivalentom aminovej zlúčeniny všeobecného vzorca (IV), pričom sa získa 4-kyanopyrol-2-karboxamidová zlúčenina všeobecného vzorca (V). Medziprodukt všeobecného vzorca (V) sa potom nechá reagovať s aspoň asi jedným molárnym ekvivalentom reakčného činidla, ktorým sa dá zaviesť tioxoskupina, ako je 2,4-bis(4-metoxifynyl)-1,3-ditia-2,4-difenosfetán-2,4-disulfid, za vzniku žiaduceho 4-kyanopyrol-2-tiokarboxamidu všeobecného vzorca (I).

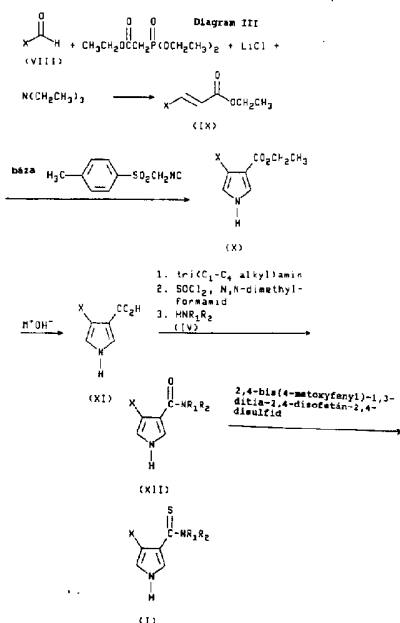
Iné insekticídne a akaricídne zlúčeniny všeobecného vzorca (I) je možné vyrobiť spôsobom znázorneným v diagrame II.

Diagram II



Vhodne substituovaný kyanpyrol všeobecného vzorca (VI) sa nechá reagovať s nadbytkom peroxidu vodíka a hydroxidom sodným za vzniku vhodne substituovaného pyrolkarboxamidu všeobecného vzorca (VII). Medziprodukt všeobecného vzorca (VII) sa potom nechá reagovať s aspoň asi jedným molárnym ekvivalentom reakčného činidla, pomocou ktorého sa dá zaviesť tioxoskupina, ako je 2,4-bis(4-metoxifynyl)-1,3-ditia-2,4-difenosfetán-2,4-disulfid, za vzniku zodpovedajúcim spôsobom substituovanej pyroltiokarboxamidovej zlúčeniny všeobecného vzorca (I).

Určité insekticídne a akaricídne 4-(substituovaný fenyl)pyrol-3-tiokarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca (I) je možné vyrobiť spôsobom znázorneným v diagrame III.



kde

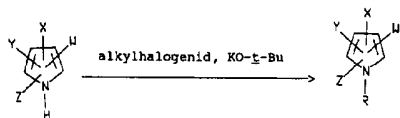
X predstavuje zvyšok Q alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viac atómov halogénu, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viac atómov halogénu;

M predstavuje alkalický kov; a

Q, R₁ a R₂ majú uvedený význam pri všeobecnom vzorci (I).

Vhodne substituovaný benzaldehyd všeobecného vzorca (VIII) sa nechá reagovať s aspoň asi jedným molárnym ekvivalentom trietylfosfonoacetátu, ako aj chloridu lítneho a ďalej tiež trietylaminu, a tak sa získa vhodne substituovaný etylcinamát všeobecného vzorca (IX). Cinamát všeobecného vzorca (IX) sa potom nechá reagovať s aspoň asi jedným molárnym ekvivalentom silnej bázy, ako je natriumhydrid a aspoň asi jedným molárnym ekvivalentom tosylmetylizokyanidu, za vzniku etylesteru 4-(substituovaný fenyl)-pyrol-3-karboxylovej kyseliny všeobecného vzorca, ktorý sa hydrolyzuje hydroxidom alkalického kovu, ako hydroxidom draselným na 4-(substituovaný fenyl)pyrol-3-karboxylovú kyselinu. Táto karboxylová kyselina všeobecného vzorca (XI) sa nechá reagovať s nadbytkom trialkylamínu s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, za vzniku prvej zmesi. Prvá zmes sa nechá reagovať s nadbytkom tionylchloridu a aspoň asi jedným molárnym ekvivalentom N,N-dimetylformamidu, za vzniku druhej zmesi. Druhá zmes sa nechá reagovať s nadbytkom aminovej zlúčeniny všeobecného vzorca (IV), za vzniku 4-(substituovaný fenyl)pyrol-3-karboxamidu všeobecného vzorca (XII) a nakoniec sa karboxamid všeobecného vzorca (XII) nechá reagovať s reakčným činidlom, ktoré je schopné zaviesť tioxoskupinu, akou je 2,4-bis(4-metoxifynyl)-1,3-ditia-2,4-difenosfetán-2,4-disulfid, za vzniku žiaduceho insekticídneho a akaricídneho 4-(substituovaný fenyl)pyrol-3-tiokarboxamidu všeobecného vzorca (I).

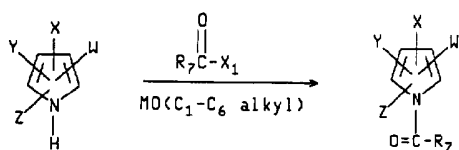
1-Substituované pyroltiokarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca (I) je možné vyrábať reakciou vhodne substituovaného pyroltiokarboxamidu všeobecného vzorca (I), v ktorom R predstavuje vodík s alkylačným alebo acylačným činidlom v prítomnosti alkoxidu alebo hydridu alkalického kovu. Tak napríklad pyroltiokarboxamid všeobecného vzorca (I), kde R predstavuje atóm vodíka a W, X, Y a Z majú uvedený význam pri všeobecnom vzorci (I), sa môže nechať reagovať s vhodným alkylačným činidlom, akým je alkylhalogenid s 1 až 6 atómami uhlíka, v ktorom má alkyllová skupina priamy alebo rozvetvený reťazec a je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou hydroxyskupinou, jednou kyanoskupinou, jednou alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou fenylskupinou, ktorá prípadne nesie ako substituenty jeden až tri atómy halogénu alebo jednou benzyloxy skupinou, ktorá prípadne nesie ako substituenty jeden až tri atómy halogénu a alkomidom alkalického kovu, ako je terc. butoxid sodný alebo draselný. Touto reakciou sa získa pyroltiokarboxamid, ktorý obsahuje rovnaké substituenty ako východisková látka, ale okrem toho je na atóme dusíka substituovaný alkylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne uvedeným spôsobom substituovaná. Reakciu je možné ilustrovať nasledujúcou schémou:



kde W, X, Y a Z majú uvedený význam pri všeobecnom vzorci (I) a R predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne opísaným spôsobom substituovaná. Pri podobnej reakcii sa miesto alkylhalogenidu používa kyanogénbromid, a tak sa získa pyrroliokarboxamidová zlúčenina všeobecného vzorca (I), ktorá v polohe I obsahuje karbonitrilovú skupinu miesto alkylovej skupiny.

Opísaný alkylačný postup na alkyláciu pyrroliokarboxamidových zlúčenín všeobecného vzorca (I), kde R predstavuje atóm vodíka, je tiež možné použiť na výrobu pyrroliokarboxamidov obsahujúcich N-alkenylový substituent s 3 až 6 atómami uhlíka alebo N-alkinylový substituent s 3 až 6 atómami uhlíka. Táto substitúcia sa dosiahne jednoducho tým, že sa opísanej reakcii použije alkenylhalogenid s 3 až 6 atómami uhlíka alebo alkinylhalogenid s 3 až 6 atómami uhlíka miesto alkylhalogenidu s 1 až 6 atómami uhlíka.

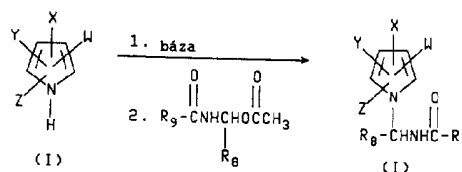
Podobne 1-acylované pyrroliokarboxamidy všeobecného vzorca (I) je možné získať reakciou vhodne substituovaného pyrroliokarboxamidu všeobecného vzorca (I), v ktorom R predstavuje atóm vodíka, s acylačným činidlom v prítomnosti alkoxydu alkalického kovu. Môžu sa použiť také acylačné činidlá, ako sú chloridy alkánových kyselín s 1 až 6 atómami uhlíka alebo chloridy alkenových kyselín s 2 až 6 atómami uhlíka, chloridy substituovaných alkánových kyselín s 1 až 6 atómami uhlíka alebo chloridy substituovaných alkenových kyselín s 2 až 6 atómami uhlíka, benzoylchlorid, substituované benzoylchloridy, fenylchlórformiát, substituované fenylchlórformiáty, alkylchlórformiáty s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, alkenylchlórformiáty s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, substituované alkylchlórformiáty s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, substituované alkenylchlórformiáty s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, N-substituované karbamylchloridy a pod. Reakciu je možné ilustrovať nasledujúcou reakčnou schémou:



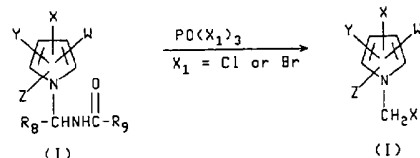
kde

X₁ predstavuje halogén, M predstavuje alkalický kov a W, X, Y, Z a R₇ majú uvedený význam pri všeobecnom vzorci (I).

Pyrroliokarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca (I), kde R predstavuje skupinu všeobecného vzorca CH₂SQ₁ je možné vyrábať reakciou vhodne substituovaného pyrroliokarboxamidu všeobecného vzorca (I), v ktorom A predstavuje chlórmetylskupinu, so soľou alkalického kovu zlúčeniny všeobecného vzorca SQ₁ v prítomnosti bázy. Pyrroliokarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca (I), kde R predstavuje skupinu všeobecného vzorca CHR₈NHC(O)R₉ je možné pripravovať spôsobom znázorneným v nasledujúcej reakčnej schéme:



1-Halogénmetylpyrroliokarboxamidy všeobecného vzorca (I) je možné výhodne získať spôsobom znázorneným v nasledujúcej reakčnej schéme:

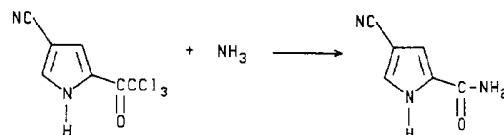


Vynález je bližšie objasnený v nasledujúcich príkladoch vykonávania. Tieto príklady majú výhradne ilustratívny charakter a rozsah vynálezu v žiadnom ohľade neobmedzujú. V príkladoch sa používajú postupy, ktoré boli znázornené v uvedených reakčných schémach, ale tiež sú tu ilustrované ešte ďalšie postupy a látky, ktoré sa dajú použiť na prípravu iných zlúčenín podľa vynálezu. Tieto postupy a látky neboli v tomto opise dosiaľ špecificky uvedené. Pre rozsah ochrany príklady neslúžia, pretože ten je vymedzený len ďalej uvádzanými patentovými nárokmi.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

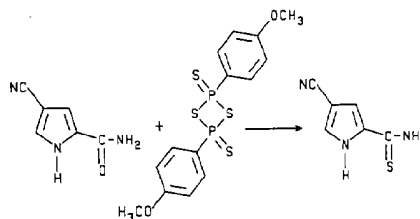
Výroba 4-kyanopyrol-2-karboxamidu



Na roztok 2-trichlóracetylpyrol-4-karbonitrilu (20 g, 84,2 mmol) v metanole sa pôsobí amoniakom (51 ml), zmes sa 30 minút mieša pri teplote miestnosti a potom sa zriedi vodou. Vodná zmes sa prefiltruje, a tak sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme bielej pevnej látky, (7,0 g, teplota topenia 253 až 256 °C).

Príklad 2

Výroba 4-kyanopyrol-2-tiokarboxamidu

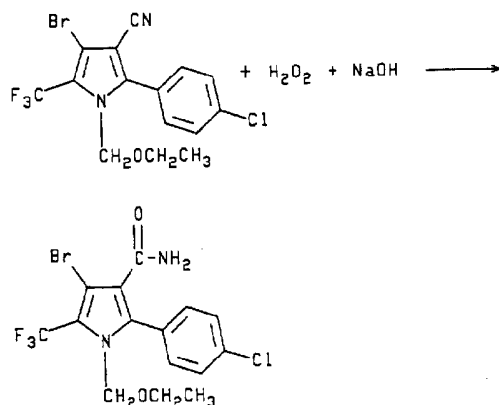


Zmes 4-kyanopyrol-2-karboxamidu (1,35 g, 10,0 mmol) a 2,4-bis(4-metoxifynyl)-1,3-ditia-2,4-difosfetán-2,4-disulfidu (4,0 g, 9,9 mmol) v toluéne sa 4,5 hodiny zahrieva na 100 °C, potom sa zriedi tetrahydrofuránom a 20 minút varí pod spätným chladičom. Ďalej sa reakčná

zmes ochladí a za vákua skoncentruje, pričom sa získa zvyšok. Chromatografovaním zvyšku na silikagéli pri použití zmesi hexán/etylacetát (4:1) sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme žltej pevnej látky (0,9 g, teplota topenia 253 °C pri rozklade).

Príklad 3

Výroba 4-brom-2-(p-chlórfenyl)-1-(etoxyetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karboxamidu

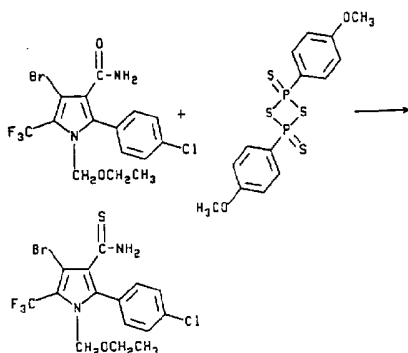


Zmes 4-brom-2-(p-chlórfenyl)-1-(etoxyetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karbonitrilu (4,07 g, 10 mmol) hydroxidom sodného (0,8 g, 20 mmol) a 30 % hmotnostných roztoku peroxidu vodíka (7,2 ml, 70 mmol) v metanole sa 7 hodín mieša pri teplote miestnosti. Potom sa k nej pridá roztok hydroxidom sodného (0,8 g hydroxidom sodného v 5 ml vody) a 30 % (hmotn.) roztok peroxidu vodíka (7 ml) a vzniknutá zmes sa mieša cez noc pri teplote miestnosti, 8 hodín zohrieva na 40 °C a zriedi sa vodou. Vodná zmes sa prefiltruje a filtračný koláč sa premyje vodou a heptánom.

Po vysušení sa získa titulná zlúčenina vo forme bielej pevnej látky (3,7 g) ktorá sa identifikuje spektrálnou analýzou ¹HNMR a ¹³CNMR.

Príklad 4

Výroba 4-brom-2-(p-chlórfenyl)-1-(etoxyetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-tiokarboxamidu

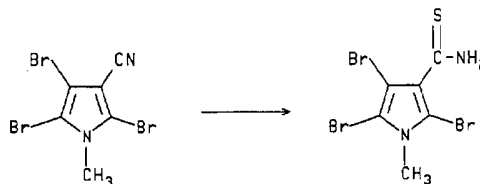


Zmes 4-brom-2-(p-chlórfenyl)-1-(etoxyetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karboxamidu (3,9 g, 9,2 mmol) a 2,4-bis(4-metoxifenyl)-1,3-ditia-2,4-difosfetán-2,4-disulfidu (5,7 g, 14,1 mmol) v acetonitrile sa 6 hodín varí pod spätným chladičom a potom sa ochladí a za vákua skoncentruje na zvyšok. Chromatografovaním zvyšku na silikagéli pri

použití zmesi hexán/etylacetát (4 : 1) sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme žltej pevnej látky (1,5 g, teplota topenia 163 až 172 °C).

Príklad 5

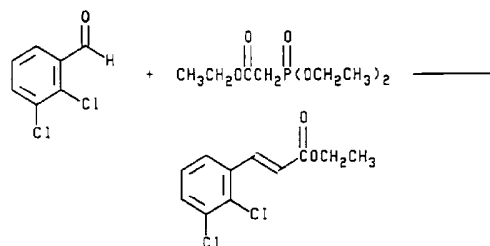
Výroba 2,4,5-tribróm-1-metylpyrol-3-tiokarboxamidu



Diizopropyletylamín (1,1 ml, 6 mmol) 2,4,5-tribróm-1-metylpyrol-3-karbonitril (2,16 g, 6 mmol) a pyridín (10 ml) sa pridajú ku skondenovanému sírovodíku v tlakovej rúrke udržiavanej pri teplote -78 °C. Rúrka sa uzatvorí a reakčná zmes sa 5 dní mieša pri teplote miestnosti. Potom sa reakčná zmes skoncentruje za vákua na zvyšok. Chromatografovaním zvyšku na silikagéli pri použití zmesi hexán/etylacetát (4:1) sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme žltej pevnej látky (0,47 g, teplota topenia 100,5 až 102 °C pri rozklade).

Príklad 6

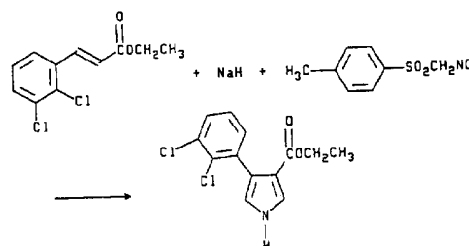
Výroba etyl-2,3-dichlórcinamátu, (E)-



Zmes 2,3-dichlórbenzaldehydu (17,5 g, 0,1 mol), trietylfosfonoacetátu (22,4 g, 0,12 mol), chloridu lítneho (5,1 g, 0,12 mol) a trietylaminu (17 ml, 0,12 ml) v acetonitrile sa 1 hodinu mieša pri teplote miestnosti a potom zriedi zmesou vody a etylacetátu. Organická fáza sa oddelí, premyje vodou, vysuší bezvodým síranom sodným a za vákua skoncentruje. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme žltej pevnej látky (42 g).

Príklad 7

Výroba etyl-4-(2,3-dichlórfenyl)pyrol-3-karboxylátu

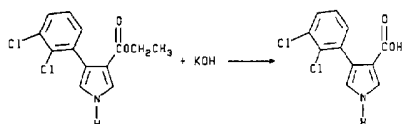


Nátriumhydrid (3,2 g, 60% disperzie v minerálnom oleji) sa premyje petroléterom a suspenduje v tetrahydrofuráne. K vzniknutej zmesi sa pridá zmes 2,3-dichlórcinamátu, (E)- (12,25 g, 50 mmol) a tosylmetylizokyanidu

(11,7 g, 60 mmol) v tetrahydrofuráne. Reakčná zmes sa 1 hodinu mieša, rozloží sa nasýteným roztokom chloridu amónneho a extrahuje dietyléterom. Organické extrakty sa spoja, premyjú vodou, vysuší bezvodým síranom sodným a za vákua skoncentrujú na zvyšok. Chromatografovaním zvyšku pri použití silikagélú a zmesi hexán/etylacetát (2 : 1) sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme bielej pevnej látky (6,5 g), ktorá sa identifikuje ^1H NMR a ^{13}C NMR spektrálnou analýzou.

Príklad 8

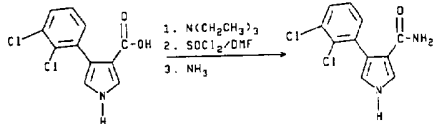
Výroba 4-(2,3-dichlórfenyl)pyrol-3-karboxylovej kyseliny



Zmes etyl-4-(2,3-dichlórfenyl)pyrol-3-karboxylátu (5,95 g, 21 mmol) a hydroxidu draselného (6,5 g, 85 %, 99 mmol) sa 6 hodín varí pod spätným chladičom, potom sa ochladí, zriedi vodou a premyje dietyléterom. Vodná fáza sa okyslí kyselinou chlorovodíkovou a prefiltruje. Oddelená pevná látka sa premyje dietyléterom a petroléterom a vysuší. Získa sa titulný produkt vo forme bielej pevnej látky (5,24 g), ktorá sa identifikuje ^1H NMR a ^{13}C NMR spektrálnou analýzou.

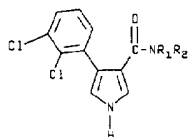
Príklad 9

Výroba 4-(2,3-dichlórfenyl)pyrol-3-karboxamidu



Zmes 4-(2,3-dichlórfenyl)pyrol-3-karboxylovej kyseliny (2,43 g, 9,5 mmol) a trietylaminu (7 ml, 50 mmol) v tetrahydrofuráne sa 15 minút mieša pri teplote miestnosti a potom za vákua skoncentruje na zvyšok. Zmes tohto zvyšku, tionylochloridu (2,77 ml, 38 mmol) a N,N-dimetylformamidu (0,73 ml, 9,5 mmol) sa mieša cez noc pri teplote miestnosti a potom za vákua skoncentruje na žltý olej. Tento olej sa pridá ku koncentrovanému roztoku amoniaku a zmes sa 1 hodinu mieša. Vzniknutá zmes sa prefiltruje a oddelená pevná látka sa premyje vodou, vysuší a chromatografuje na silikagéli pri použití zmesi hexán/etylacetát (4 : 1). Získa sa titulný produkt vo forme bielej pevnej látky (1,6 g, teplota topenia 185 až 190 °C).

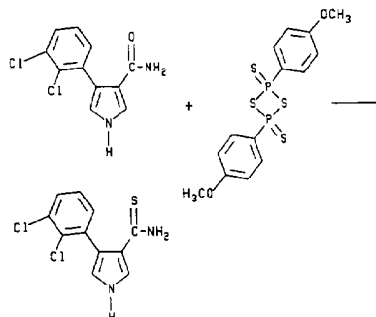
Pri použití v podstate rovnakého postupu, pri ktorom sa však miesto amoniaku použije vhodný amín, sa získajú nasledujúce zlúčeniny:



R ₁	R ₂	teplota topenia (°C)
H	CH ₃	134 - 137
CH ₃	CH ₃	133 - 136

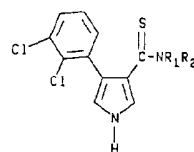
Príklad 10

Výroba 4-(2,3-dichlórfenyl)pyrol-3-tiokarboxamidu



Zmes 4-(2,3-dichlórfenyl)pyrol-3-karboxamidu (0,98 g, 3,8 mmol) a 2,4-bis(4-metoxifenyl)-1,3-ditia-2,4-difosfátan-2,4-disulfidu (0,77 g, 1,9 mmol) v tetrahydrofuráne sa 75 minút varí pod spätným chladičom a potom sa ochladí a za vákua skoncentruje na zvyšok. Chromatografovaním zvyšku na silikagéli pri použití zmesi hexán/etylacetát (1:1) sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme žltej pevnej látky (0,54 g, teplota topenia 128 až 132 °C).

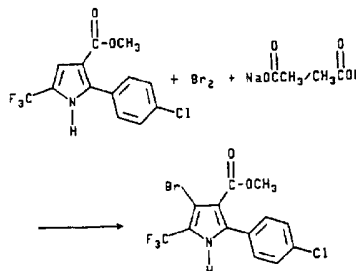
Keď sa postupuje v podstate rovnakým spôsobom, ale použijú sa iné vhodne substituované amidy pyrolkarboxylovej kyseliny, získajú sa nasledujúce zlúčeniny:



R ₁	R ₂	teplota topenia (°C)
H	CH ₃	158 - 162
CH ₃	CH ₃	226 - 229

Príklad 11

Výroba metyl-4-bróm-2-(p-chlórfenyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karboxylátu

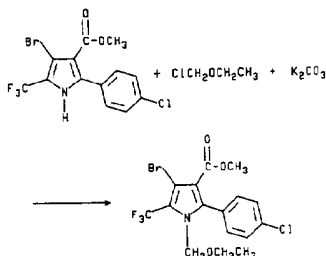


Bróm (2,3 ml, 43,7 mmol) sa pridá k roztoku metyl-2-(p-chlórfenyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karboxylátu (8,44 g, 29,2 mmol) a octanu sodného (3,6 g, 43,7 mmol) v kyseline octovej. Vzniknutá reakčná zmes sa 30 minút mieša, zriedi sa 0,4 % (hmotn.) roztokom siričitanu sodného a extrahuje dietyléterom. Organické extrakty sa spoja, premyjú nasýteným roztokom hydrogenuhlíčitánu sodného, vysušia bezvodým síranom sodným a skoncentrujú za vákua. Získa sa olej, ktorý stuhne a poskytne zlúčeninu me-

novanú v nadpise vo forme pevnej látky (9,2 g), ktorá sa identifikuje ^1H NMR a ^{13}C NMR spektrálnou analýzou.

Príklad 12

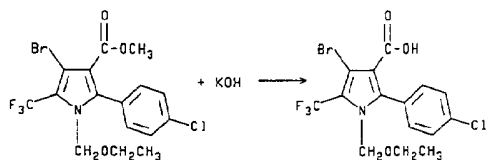
Výroba metyl-4-brom-2-(p-chlórphenyl)-1-(etoxyetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karboxylátu



Zmes metyl-4-brom-2-(p-chlórphenyl)-5-(trifluórmetyl)-pyrol-3-karboxylátu (9,2 g, 24,1 mmol), uhličitá draselná (4,96 g, 36 mmol) a chlórmetyletyléter (3,3 ml, 36 mmol) sa 21 hodín mieša pri teplote miestnosti, potom sa k nej pridá uhličitá draselná (4,9 g) a chlórmetyletyléter (3,3 ml), v miešaní sa 1 hodinu pokračuje, pridá sa uhličitá draselná (4,9 g) a chlórmetyletyléter (3,3 ml), v miešaní sa 3 hodiny pokračuje a nakoniec sa zmes zriedi vodou a extrahuje dietyléterom. Spojené organické extrakty sa premyjú vodou, vysušia bezvodým síranom horečnatým a za vákuua skoncentrujú. Získa sa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme hnedého oleja (13,1 g), ktorý sa použije v nasledujúcom stupni bez ďalšieho čistenia.

Príklad 13

Výroba 4-brom-2-(p-chlórphenyl)-1-(etoxyetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karboxylovej kyseliny

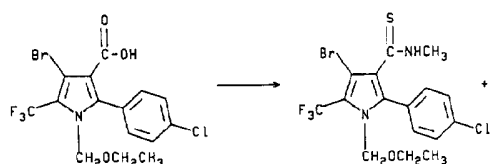


Zmes metyl-4-brom-2-(p-chlórphenyl)-1-(etoxyetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karboxylátu (13,1 g) a hydroxidu draselného (3,12 g, 85 %, 48 mmol) sa mieša pri teplote miestnosti 20 minút, potom sa 2 hodiny varí pod spätným chladičom, zriedi vodou, premyje dietyléterom, okyslí na pH 4 1N kyselinou chlorovodíkovou a prefiltruje.

Získaná pevná látka sa premyje vodou a petroléterom a vysuší. Získa sa titulná zlúčenina vo forme bielej pevnej látky (6,45 g), ktorá sa identifikuje ^1H NMR spektrálnou analýzou.

Príklad 14

Výroba 4-brom-2-(p-chlórphenyl)-1-(etoxyetyl)-N-metyl-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-tiokarboxamidu



Izobutylchlórformiát (0,3 ml, 2,3 mmol) sa pridá k zmesi 4-brom-2-(p-chlórphenyl)-1-(etoxyetyl)-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-karboxylovej kyseliny (0,83 g, 2 mmol) a trietylaminu (0,33 ml, 2,3 mmol) v tetrahydrofuráne pri 0°C. Zmes sa 1 hodinu mieša pri 0 °C, pridá sa k nej 6 % (hmotn.) roztok metylaminu (10,6 g, 20 mmol), mieša sa 2 hodiny pri teplote miestnosti a zriedi sa zmesou dietyléteru a vody. Organická fáza sa oddelí, vysuší bezvodým síranom sodným, skoncentruje za vákuua, zriedi toluénom a opäť skoncentruje za vákuua na kvapalný zvyšok. K zmesi tohto kvapalného zvyšku a tetrahydrofuránu sa pridá 2,4-bis(4-metoxifenyl)-1,3-ditia-2,4-difosfetan-2,4-disulfid (0,40 g, 1 mmol), vzniknutá zmes sa 2 hodiny varí pod spätným chladičom a potom sa za vákuua skoncentruje. Chromatografovaním zvyšku na silikagéli pri použití zmesi he-xán/etylacetát (1:1) sa získa zlúčenina menovaná v nadpise vo forme žltej živice (0,3 g), ktorá sa identifikuje ^1H NMR a ^{13}C NMR spektrálnou analýzou.

Keď sa postupuje v podstate pri rovnakých podmienkach, ale použije sa dimetylamin miesto metylaminu, získa sa 4-brom-2-(p-chlórphenyl)-1-(etoxyetyl)-N,N-dimetyl-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-tiokarboxamid vo forme žltej živice.

Príklad 15

Skúšky insekticídnej a akaricídnej účinnosti

Účinnosť zlúčenín podľa vynálezu ako insekticídov a akaricídov je možné demonštrovať nasledujúcimi testami. Hodnotenie sa uskutočňuje pri použití roztokov alebo disperzií skúšaných zlúčenín v zmesiach acetón/voda (50 : 50). Skúšané zlúčeniny vo forme technických produktov sa rozpustia alebo dispergujú v tejto vodno-acetónovej zmesi v takom množstve, aby sa dosiahla koncentrácia uvádzaná v tabuľke I.

Všetky uvádzané koncentrácie sa vzťahujú k účinnej príade. Skúšky sa vykonávajú v laboratóriu, v ktorom sa teplota udržiava na asi 27 °C. Používa sa nasledujúci klasifikačný systém:

Klasifikačný systém

0 = žiadny účinok	5 = 56 až 57 % usmrtení
1 = 10 až 25 % usmrtení	6 = 66 až 75 % "
2 = 26 až 35 % "	7 = 76 až 85 % "
3 = 36 až 45 % "	8 = 86 až 99 % "
4 = 46 až 55 % "	9 = 100 % usmrtení
	- = neskusane

Skúšobné druhy hmyzu použité pri týchto hodnoteniach sú spolu so špecifickými podmienkami skúšok uvádzané ďalej.

Spodeptera eridania - larvy v treťom instare

List fazule mesačnej vyrastený do dĺžky 7 až 8 cm sa 3 sekundy pri miešaní máča v skúšobnom roztoku a potom sa umiestni v digestore, kde sa nechá povlak zaschnúť. Potom sa list umiestni do Petriho misky s rozmermi 100 x 10 mm obsahujúcej na dne vlhký filtračný papier a 10 lariev v treťom instare. Miska sa uchováva 5 dní a potom sa sleduje mortalita, zníženie obžeru alebo iná interferencia s normálnym vývojom.

Tetranychus urticae (OP-rezistentný kmeň) (sviluška)

Vyberú sa rastliny fazule mesačnej s primárnymi listami s dĺžkou 7 až 8 cm a odrezaním sa odstránia všetky zvyšné rastliny tak, aby vo vegetačnej nádobe bola vždy len jedna rastlina. Na každý list skúšobnej rastliny sa umiestni

malý kúsok odrezaný z listu s hlavnou kolóniou. To sa urobí asi 2 hodiny pred ošetrením, aby sa umožnilo roztočom presťahovať sa na skúšobnú rastlinu a naklásať vajíčka. Veľkosť odrezaného kúska listu je rozdielna tak, aby na list pripadalo asi 100 roztočov. Počas ošetrenia sa kúsok listu použitý na prenos roztočov odstráni a zahodí. Rastliny zamorené roztočmi sa 3 sekundy máčajú v miešanom roztoku testovanej látky a potom sa nechá nános zaschnúť v digestore. Rastliny sa udržiavajú 2 dni a potom sa uskutoční odhad mortality dospelcov.

Heliotis virescens - larvy v treťom instare

Kotyledóny bavlníka sa máčajú v skúšanom prostriedku a potom sa nechajú v digestore zaschnúť. Po usušení sa každý kotyledón rozreže na štvrtiny a 10 častí sa jednotlivo umiestni do 30 ml plastových medicínalých pohárikov obsahujúcich kúsok navlhčeného dentálneho knôtu s dĺžkou 5 až 7 mm. Do každého pohárika sa vloží jedna larva v treťom instare a pohárik sa zakryje lepenkovými viečkami. Pohárik sa uchováva 3 dni a potom sa zisťuje mortalita a odhaduje sa zníženie škôd spôsobených obžerom.

Diabrotica undecimpunctata howardi - larvy v treťom instare

Do širokohrdlej sklenenej nádoby so skrutkovacím uzáverom, ktorej objem je 30 ml, sa vloží 1 cm³ jemnozrného masťenca. Na masťenec sa napipetuje 1 ml príslušného acetónového skúšaného roztoku v takom množstve, aby na jednu nádobu pripadalo 1,25 mg a 0,25 mg účinnej prísady. Nádoby sa umiestnia pod jemný prúd vzduchu, dokiaľ sa acetón neodparí. Usušený masťenec sa rozvoľní, pridá sa k nemu 1 cm³ semien prosa, ako potrava pre hmyz, a 25 ml vlhkej zeminy. Nádoby sa zatvoria a ich obsah sa dôkladne premieša v mixéri Vortex. Potom sa do každej nádoby pridá 10 lariev v treťom instare a nádoby sa voľne zatvoria, aby sa umožnila výmena vzduchu pre larvy. Mortalita sa zisťuje po 6 dňoch. Predpokladá sa, že chýbajúce larvy sú usmrtené, pretože ich rozklad je veľmi rýchly a nedajú sa potom už nájsť. Koncentrácie použité pri tomto teste zodpovedajú stupňu ošetrenia približne 50 kg/ha a 10 kg/ha.

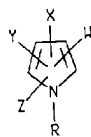
Údaje zistené v opísaných skúškach sú súhrnne uvádzané v nasledujúcej tabuľke I.

Tabuľka I
Rodnotenie insekticídnej a akaricídnej účinnosti

zlúčanina	Spodoptera eridania			Tetranychus urtical OB- resist.		Heliothis virescens		Diabrotica undecimpunctata Howard	
	1000	100	10	300	100	100	50	10	10
4-kyanopyrrol-2-tiokarboxamid	9	-	-	0	-	-	5	-	-
4-brom-2-(p-chlórfenyl)-1-(4-oxo-2-metylfenyl)-5-(trifluórmetyl)pyrrol-3-tiokarboxamid	9	9	9	9	9	9	9	9	9
4-brom-2-(p-chlórfenyl)-1-(4-oxo-2-metylfenyl)-5-(trifluórmetyl)pyrrol-3-tiokarboxamid	-	9	-	3	-	8	-	-	-
4-brom-2-(p-chlórfenyl)-1-(4-oxo-2-metylfenyl)-5-(trifluórmetyl)-8,8-dimetyl-5-(trifluórmetyl)pyrrol-3-tiokarboxamid	-	-	-	5	5	-	-	-	-

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Pyrolytiokarboxamidy všeobecného vzorca (I)



kde

W skupinu všeobecného vzorca



kde

R₁ a R₂ jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka,

alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alebo

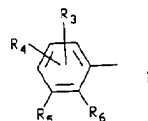
fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty;

X predstavuje atóm chlóru alebo brómu; kyanoskupinu, nitroskupinu, zvyšok Q alebo

alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty;

Q predstavuje zvyšok všeobecného vzorca



kde

R₃ a R₄ jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, nitroskupinu, kyanoskupinu alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným alebo viacerými atómami halogénu;

R₅ a R₆ vytvárajú dohromady s atómami, ku ktorým sú pripojené, päťčlenný alebo šesťčlenný heterocyklický kruh obsahujúci 1 alebo 2 atómy kyslíka a prípadne substituovaný jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným alebo viacerými atómami halogénu;

Y predstavuje atóm vodíka, atóm chlóru, atóm brómu, kyanoskupinu, nitroskupinu, skupinu všeobecného vzorca S(O)_nT, zvyšok Q,

alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alebo

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty, alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty;

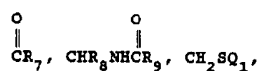
Z predstavuje atóm vodíka, atóm chlóru, atóm brómu, skupinu všeobecného vzorca $S(O)_nT$ alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu;

T predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu;

n predstavuje celé číslo 0, 1 alebo 2;

R predstavuje zvyšok vzorca A, OA alebo kyanoskupinu;

A predstavuje atóm vodíka, skupinu všeobecného vzorca



alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná

jedným až tromi atómami halogénu,

jednou trialkylsilylskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov,

jednou hydroxyskupinou,

jednou kyanoskupinou,

jednou alebo dvoma alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným až tromi atómami halogénu,

jednou alkyltioskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou fenylskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou fenoxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou benzyloxyskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu,

jednou alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu,

jednou fenylkarbonyloxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo

jednou benzylkarbonyloxyskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

alkenylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo

jednou fenylskupinou alebo alkenylskupinou s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou;

R₇ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, z ktorých každá je prípadne substituovaná

jedným až tromi atómami halogénu,

jednou hydroxyskupinou,

jednou kyanoskupinou,

jednou alebo dvoma alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným až tromi atómami halogénu,

jednou alkyltioskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou fenylskupinou, ktorá je prípadne

substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou fenoxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou benzyloxyskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu,

jednou alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu,

jednou fenylkarbonyloxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo

jednou benzyloxykarbonylskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou,

alkenylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou fenylskupinou,

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, fenoxyskupinami, alkyltioskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, alkylsulfonyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetylskupinami,

fenoxyskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, alkylsulfonyskupinu

nami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylsulfonylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetylskupinami,

1- alebo 2-naftylylskupinu,

2-, 3 alebo 4-pyridylskupinu, prípadne substituovanú jedným až tromi atómami halogénu,

alkoxyskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným až tromi atómami halogénu, alebo alkenyloxykupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným až tromi atómami halogénu;

R₈ predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

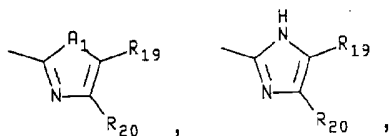
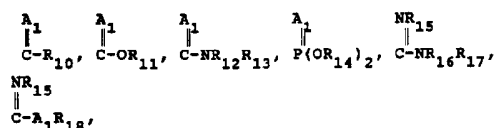
R₉ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu,

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, kyanoskupinami, nitroskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo trifluórmetylskupinami,

2- alebo 3-tienylskupinu alebo

2- alebo 3-furylskupinu;

Q₁ predstavuje skupinu všeobecného vzorca



kyanoskupinu,

alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, kyanoskupinami alebo fenylskupinami alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami, trifluórmetylskupinami alebo skupinami všeobecného vzorca NR₂₁R₂₂;

A₁ predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

R₁₀ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu;

R₁₁ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka; R₁₂ a R₁₃ jednotlivo nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo obidva tieto zvyšky dohromady predstavujú spoločne s atómom, ku ktorému sú pripojené, päťčlenný až sedemčlenný kruh;

R₁₄ predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

R₁₅ predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo spoločne s jedným zo zvyškov R₁₆ alebo R₁₈, a atómy, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavujú päťčlenný až sedemčlenný kruh, ktorý je prípadne substituovaný jednou alebo dvoma alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka;

R₁₆ a R₁₇ jednotlivo nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

R₁₈ predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo spoločne s R₁₅ a atómy, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavuje päťčlenný až sedemčlenný kruh, ktorý je

prípadne substituovaný jednou alebo dvoma alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka;

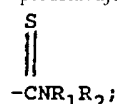
R₁₉ a R₂₀ jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo obidva dohromady môžu predstavovať kruh, v ktorom R₁₉R₂₀ znamená skupinu vzorca -CH=CH-CH=CH-; a

R₂₁ a R₂₂ jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

príčom a) keď je zvyšok W pripojený v polohe 3 pyrolového kruhu, zvyšok X je pripojený v polohe 4 pyrolového kruhu a symboly Y, Z a R všetky predstavujú atómy vodíka, potom X má iný význam ako význam 2- alebo 3-chlórfenylskupiny; b) keď je zvyšok W pripojený v polohe 2 alebo 5 pyrolového kruhu, potom symbol R má iný význam ako význam atómu vodíka a c) keď obidva symboly R₁ a R₂ predstavujú atómy vodíka, potom symboly X a Y majú iný význam ako význam fenylskupiny, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným alebo viacerými atómami halogénu.

2. Pyrroliokarboxamidy všeobecného vzorca (I) podľa nároku 1, kde

W predstavuje zvyšok všeobecného vzorca

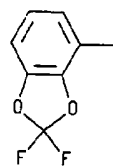


kde

R₁ a R₂ jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

X predstavuje zvyšok Q alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viac atómov halogénu, alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viac atómov halogénu;

Q predstavuje zvyšok vzorca



Y predstavuje atóm vodíka, chlóru alebo brómu, kyanoskupinu, nitroskupinu alebo trifluórmetylskupinu;

Z predstavuje atóm vodíka, chlóru alebo brómu alebo trifluórmetylskupinu;

R predstavuje zvyšok A alebo kyanoskupinu;

A predstavuje atóm vodíka, zvyšok všeobecného vzorca C(=O)R, alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou kyanoskupinou, jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkyllovom zvyšku, jednou benzylkarbonyloxyskupinou alebo jednou fenylkarbonyloxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou alkylskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka a

R₇ predstavuje fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetylskupinami.

3. Pyroliktiokarboxamidy podľa nároku 2 zvolené zo súboru zahŕňajúceho

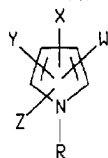
4-kyanopyrol-2-tiokarboxamid;

4-bróm-2-(p-chlórfenyl)-1-(etoxymetyl)-5-(trifluórmetyl)-pyrol-3-tiokarboxamid;

4-bróm-2-(p-chlórfenyl)-1-(etoxymetyl)-N-metyl-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-tiokarboxamid a

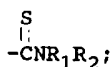
4-(2,3-dichlórfenyl)pyrol-3-tiokarboxamid.

4. Spôsob hubenia hmyzu a roztočov, **v y z n a ť u j ú c i s a t ý m**, že sa tento hmyz a roztoč, miesto, na ktorom sa vyskytujú, ich zdroj potravy alebo ich habitat uvedie do styku s insekticídne alebo akaricídne účinným množstvom pyroliktiokarboxamidovej zlúčeniny všeobecného vzorca (I),



kde

W predstavuje skupinu všeobecného vzorca



kde

R₁ a R₂ jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka,

alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alebo

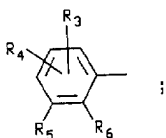
fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty;

X predstavuje atóm chlóru alebo brómu; kyanoskupinu, nitroskupinu, zvyšok Q alebo

alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty;

Q predstavuje zvyšok všeobecného vzorca



kde

R₃ a R₄ jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka, atóm halogénu, nitroskupinu, kyanoskupinu alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným alebo viacerými atómami halogénu;

R₅ a R₆ vytvárajú dohromady s atómami, ku ktorým sú pripojené, päťčlenný alebo šesťčlenný heterocyklický kruh obsahujúci 1 alebo 2 atómy kyslíka a prípadne substituovaný jedným alebo viacerými atómami halogénu alebo

alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným alebo viacerými atómami halogénu;

Y predstavuje atóm vodíka, atóm chlóru, atóm brómu, kyanoskupinu, nitroskupinu, skupinu všeobecného vzorca S(O)_nT, zvyšok Q,

alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alebo

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty, alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré prípadne nesú jeden alebo viac atómov halogénu, ako substituenty;

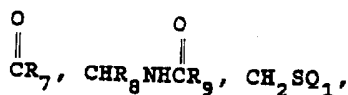
Z predstavuje atóm vodíka, atóm chlóru, atóm brómu, skupinu všeobecného vzorca S(O)_nT alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu;

T predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu;

n predstavuje celé číslo 0, 1 alebo 2;

R predstavuje zvyšok vzorca A, OA alebo kyanoskupinu;

A predstavuje atóm vodíka, skupinu všeobecného vzorca



alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná

jedným až tromi atómami halogénu,

jednou trialkylsilylskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov,

jednou hydroxyskupinou,

jednou kyanoskupinou,

jednou alebo dvoma alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným až tromi atómami halogénu,

jednou alkyltiokupinou s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou fenylskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou fenoxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou benzyloxyskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu,

jednou alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu,

jednou fenylylkarbonyloxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo

jednou benzylylkarbonyloxyskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

alkenylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou fenylylskupinou alebo

alkinylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou fenylylskupinou;

R₇ alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, z ktorých každá je prípadne substituovaná

jedným až tromi atómami halogénu,

jednou hydroxyskupinou,

jednou kyanoskupinou,

jednou alebo dvoma alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré sú prípadne substituované jedným až tromi atómami halogénu,

jednou alkyltioskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou fenylylskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou fenoxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou benzyloxyskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou alkylkarbonyloxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu,

jednou alkenylkarbonyloxyskupinou s 2 až 6 atómami uhlíka v alkenylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu,

jednou fenylylkarbonyloxyskupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

jednou alkoxykarbonylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo

jednou benzyloxykarbonylskupinou, ktorá je vo fenylovom kruhu prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, jednou až tromi alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo jednou až tromi alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

alkenylskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou fenylylskupinou,

alkinylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou fenylylskupinou,

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, fenoxyskupinami, alkyltioskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, alkylsulfonyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylsulfonylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetylskupinami,

fenoxyskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, trialkylsilylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka v každom z alkylových zvyškov, alkylsulfonyskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylsulfonylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetylskupinami,

1- alebo 2-naftylskupinu,

2-, 3 alebo 4-pyridylskupinu, prípadne substituovanú jedným až tromi atómami halogénu,

alkoxykupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným až tromi atómami halogénu, alebo alkenyloxyskupinu s 2 až 6 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným až tromi atómami halogénu;

R₈ predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

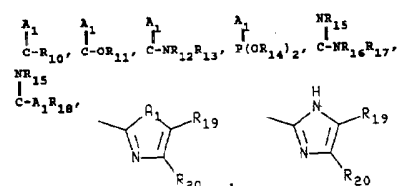
R₉ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu,

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu, kyanoskupinami, nitroskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo trifluórmetylskupinami,

2- alebo 3-tienylskupinu alebo

2- alebo 3-furylskupinu;

Q₁ predstavuje skupinu všeobecného vzorca



kyanoskupinu,

alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu,

kyanoskupinami alebo fenylylskupinami alebo

fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami, trifluórmetylskupinami alebo skupinami všeobecného vzorca NR₂₁R₂₂:

A₁ predstavuje atóm kyslíka alebo atóm síry;

R₁₀ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo fenylskupinu;

R₁₁ predstavuje alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka;

R₁₂ a R₁₃ jednotlivo nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo obidva tieto zvyšky dohromady predstavujú spoločne s atómom, ku ktorému sú pripojené, päťčlenný až sedemčlenný kruh;

R₁₄ predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

R₁₅ predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo spoločne s jedným zo zvyškov R₁₆ alebo R₁₈ a atómy, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavujú päťčlenný až sedemčlenný kruh, ktorý je prípadne substituovaný jednou alebo dvoma alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka;

R₁₆ a R₁₇ jednotlivo nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

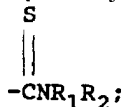
R₁₈ predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo spoločne s R₁₅ a atómy, ku ktorým sú tieto zvyšky pripojené, predstavujú päťčlenný až sedemčlenný kruh, ktorý je prípadne substituovaný jednou alebo dvoma alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka;

R₁₉ a R₂₀ jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo obidva dohromady môžu predstavovať kruh, v ktorom R₁₉R₂₀ znamená skupinu vzorca -CH=CH-CH=CH-; a

R₂₁ a R₂₂ jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka; pričom keď je zvyšok W pripojený v polohe 2 alebo 5 pyrolového kruhu, má symbol R iný význam ako význam vodíka.

5. Spôsob podľa nároku 4, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa použije pyroliotkarboxamidová zlúčenina všeobecného vzorca (I), kde

W predstavuje zvyšok všeobecného vzorca

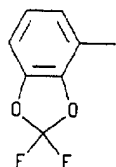


kde

R₁ a R₂ jednotlivo a nezávisle predstavuje vždy atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka;

X predstavuje zvyšok Q alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, nitroskupinami, kyanoskupinami, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viac atómov halogénu, alebo alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ktoré ako prípadné substituenty nesú jeden alebo viac atómov halogénu;

Q predstavuje zvyšok vzorca



Y predstavuje atóm vodíka, chlóru alebo brómu, kyanoskupinu, nitroskupinu alebo trifluórmetylskupinu;

Z predstavuje atóm vodíka, chlóru alebo brómu, alebo trifluórmetylskupinu;

R predstavuje zvyšok A alebo kyanoskupinu;

A predstavuje atóm vodíka, zvyšok všeobecného vzorca C(=O)R, alebo alkylskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halo-

génu, jednou alkoxykupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, jednou kyanoskupinou, jednou alkylkarbonyloxykupinou s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku, jednou benzylkarbonyloxykupinou alebo jednou fenyلكarbonyloxykupinou, ktorá je prípadne substituovaná jedným až tromi atómami halogénu alebo jednou alkylskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka; a

R₇ predstavuje fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, alkylskupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinami, nitroskupinami alebo trifluórmetylskupinami.

6. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa použijú pyroliotkarboxamidové zlúčeniny zvolené zo súboru zahŕňajúceho

4-kyanopyrol-2-tiokarboxamid;

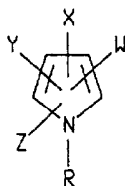
4-bróm-2-(p-chlórfenyl)-1-(etoxymetyl)-5-(trifluórmetyl)-pyrol-3-tiokarboxamid;

4-bróm-2-(p-chlórfenyl)-1-(etoxymetyl)-N-metyl-5-(trifluórmetyl)pyrol-3-tiokarboxamid a

4-(2,3-dichlórfenyl)pyrol-3-tiokarboxamid.

7. Spôsob podľa nároku 4, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa navyše súčasne alebo postupne aplikuje insekticídne alebo akaricídne účinné množstvo jednej alebo viacerých iných biologických chemikálií.

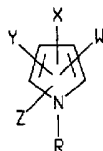
8. Spôsob ochrany rastúcich rastlín pred napadnutím hmyzom a roztočmi, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa na listy týchto rastlín alebo na pôdu, alebo do vody, v ktorej rastliny rastú, aplikuje insekticídne alebo akaricídne účinné množstvo zlúčeniny všeobecného vzorca (I)



kde W, X, Y, Z a R majú význam uvedený v nároku 4.

9. Spôsob podľa nároku 7, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa zlúčenina aplikuje na rastliny alebo pôdu, v ktorej rastliny rastú, v množstve približne v rozmedzí od 0,100 do 4,0 kg/ha.

10. Prostriedok na hubenie hmyzu a roztočov, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že obsahuje agronomicky vhodný nosič a insekticídne alebo akaricídne účinné množstvo zlúčeniny všeobecného vzorca (I)



(I),

kde W, X, Y, Z a R majú význam uvedený v nároku 1.

Koniec dokumentu