

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

213371
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 28 02 79
(21) (PV 1350-79)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 33/26

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

- (72) Autor vynálezu COPPING LEONARD GEORGE, KERRY JOHN CECIL, WATKINS THOMAS ISWEL, WILLIS ROBERT JOHN, PALMER BRYAN HARPER, NOTTINGHAM (Velká Británie)
- (73) Majitel patentu THE BOOTS COMPANY LIMITED, NOTTINGHAM (Velká Británie)

(54) Insekticidní prostředek

1

Vynález se týká sloučenin vykazujících insekticidní vlastnosti, způsobu výroby těchto sloučenin, insekticidních prostředků obsahujících zmíněné sloučeniny jako účinné látky a způsobů hubení škůdců za použití těchto sloučenin a prostředků.

Komerčně dostupné insekticidy je možno obecně rozdělit do čtyř hlavních skupin, jimiž jsou chlorované sloučeniny, jako DDT, camphchlor a BHC, organofosforečné sloučeniny, jako parathion, karbamáty, jako carbaryl a v poslední době pak syntetické pyrethroidy, jako permethrin.

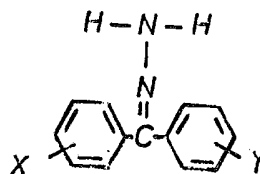
Po určité době používání insekticidu se u škůdců často vyvine rezistence na tento insekticid a existuje proto stálá poptávka po nových insekticidech a zejména pak po nových skupinách insekticidů.

V literatuře se sice často vyskytují údaje o tom, že určitá skupina sloučenin má pesticidní vlastnosti, často se však stává, že tyto sloučeniny nejsou komerčně upotřebitelné jako pesticidy.

Nyní bylo zjištěno, že určité benzofenonhydrazony vykazují insekticidní účinnost proti široké paletě škůdců.

Některé benzofenonhydrazony jsou již známé. Tak například v americkém patentním spisu č. 3 732 307 jsou popsány sloučeniny obecného vzorce

2



ve kterém

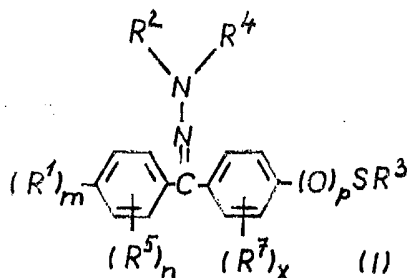
X znamená perfluoralkylovou skupinu, perfluoralkoxy skupinu nebo perfluoralkylthio skupinu obsahující vždy do 4 atomů uhlíku a

Y představuje atom vodíku, atom chloru, bromu či fluoru, alkylovou, alkoxylovou, alkylthio-, perfluoralkylovou, perfluoralkoxylovou nebo perfluoralkylthioskupinu obsahující vždy do 4 atomů uhlíku.

Sloučeniny popsány v tomto americkém patentním spisu se zřetelně odlišují například od benzofenonhydrazonů, které popsali J. R. DoAmaral a spol. v J. Med. Chem. 12, 21 (1969), a to mj. tím, že jejich skupina NH₂ v hydrazinovém zbytku není substituována. Sloučeniny v tomto patentovém spisu jsou popisovány především jako regulátory růstu rostlin, i když ve zmíněném americkém patentním spisu je rovněž zmínka o tom, že výše uvedené sloučeniny jsou účinné proti hmy-

zu. Z 24 příkladů obsažených v citovaném americkém patentním spisu popisuje 20 příkladů sloučeniny neobsahující ani alkythioskupinu ani perfluoralkylthioskupinu. V celém textu shora citovaného amerického patentního spisu je kladen důraz především na sloučeniny substituované perfluoralkylovou skupinou, zejména skupinou trifluormethylou a nikde není zmínka o tom, že by byly nějak zvlášť užitečné ty výše uvedené sloučeniny, které obsahují v poloze 4 některého z benzenových kruhů alkythioskupinu nebo perfluoralkylthioskupinu, ani ty sloučeniny, které jsou v poloze 4 substituovány shora uvedeným způsobem, ale které mimoto obsahují ještě jiné substituenty, než jaké jsou uvedeny v tomto patentním spisu.

Vynález popisuje sloučeniny odpovídající obecnému vzorci I



ve kterém

buď m má hodnotu 0 a n má hodnotu 0 nebo m má hodnotu 1 a n má hodnotu 0 nebo 1,

p má hodnotu 0, 2 nebo 3,

x má hodnotu 0 nebo 1,

R^1 , R^5 a R^7 nezávisle na sobě představují vždy atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo R^1 a sousedící zbytek R^5 spolu s benzenovým kruhem, na který jsou napojeny, tvoří naftylovou skupinu,

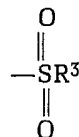
R^2 a R^4 , které mohou být stejné nebo rozdílné, představují vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, esterový nebo thioesterový zbytek vzorce R^8XCO , kde X představuje kyslík nebo síru a R^8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, halogenem, kyanoskupinou, hydroxylovou skupinou, N-alkylkarbamoyloxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, fenoxyskupinou, která je sama popřípadě substituována halogenem nebo nitroskupinou, dále fenylovou skupinou, která je sama popřípadě substituovaná halogenem, dále karboxyskupinou, karboxymethoxylovou skupinou nebo alkanoyloxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo R^8 znamená alkenylovou skupinu se 2 až 10 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou fenylovou skupinou, která sama je popřípadě substituovaná

halogenem, nebo znamená alkylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem, cykloalkylovou skupinu se 3 až 7 atomy uhlíku, morfolinoskupinu, arylovou skupinu, v níž aromatický kruh obsahuje 6 až 10 atomů uhlíku nebo heteroarylovou skupinu, v níž aromatický kruh obsahuje 5 nebo 6 atomů a heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující kyslík, síru a dusík, nebo R^2 a R^4 představují vždy acylovou skupinu vzorce R^9CO , kde R^9 znamená ethoxykarbonylovou skupinu, karbamoylovou skupinu, atom vodíku nebo zbytek R^8 , nebo R^2 a R^4 představují vždy karbamoylový zbytek vzorce $-CONR^{10}R^{11}$, kde R^{10} a R^{11} jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem nebo ethoxykarbonylovou skupinou, alkanoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem, nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem, nebo R^2 a R^4 představují vždy N-alkyl- či N,N-dialkylthiokarbamoylovou skupinu, v nichž obsahuje alkylová část vždy 1 až 4 atomy uhlíku, nebo R^2 a R^4 společně s dusíkovým atomem, na který jsou navázány, tvoří pěti- až sedmičlenný kruh, který popřípadě může obsahovat jako další heteroatom kyslík nebo dusík, a

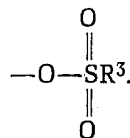
R^5 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem, alkenylovou skupinu se 2 až 3 atomy uhlíku, N,N-dialkylaminoskupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v každé alkylové části, nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou methylovou skupinou nebo halogenem, s tím, že má-li p hodnotu 0, neznamenají oba symboly R^2 a R^4 atomy vodíku.

V souhlase s jedním provedením má p hodnotu 0, takže jeden z benzenových kruhů je substituován seskupením SR^3 a aminová funkce hydrazinového zbytku musí být substituována. Zvlášť překvapující je, že substitucí této aminové funkce například symbolem R^4 , znamenajícím shora definovanou alkylovou nebo zejména acylovou skupinu, esterový či thioesterový zbytek nebo karbamoylovou či thiokarbamoylovou skupinu, se získají užitečné sloučeniny.

V souhlase s dalším provedením má p hodnotu 2 nebo 3. Je pochopitelné, že v případě substituentu $-(O)_2SR^3$ se jedná o seskupení



a v případě substituentu $-(O)_3SR^3$ se jedná o seskupení



Tyto sloučeniny, v nichž **p** má hodnotu 3, jsou zvláště výhodnými látkami podle vynálezu. Na tomto místě je třeba zdůraznit, že tyto substituenty jsou zcela odlišné od všech substituentů zmíněných v americkém patentním spisu č. 3 732 307.

V tomto textu se halogeny míní vždy atomy fluoru, chloru, bromu nebo jodu, s výhodou fluoru, chloru nebo bromu.

Výhodnými sloučeninami v souhlase s první zmíněným provedením jsou ty látky obecného vzorce I, ve kterém

p, **n** a **x** mají vždy hodnotu 0,

m má hodnotu 1,

R^1 znamená atom halogenu,

R^2 představuje atom vodíku,

R^3 znamená definovanou alkylovou skupinu a

R^4 představuje shora definovanou acylovou nebo alkoxykarbonylovou skupinu.

Výhodnými sloučeninami v souhlase s druhým z výše zmíněných provedení jsou ty látky obecného vzorce I, ve kterém

p má hodnotu 3,

x má hodnotu 0,

R^2 znamená atom vodíku,

R^1 a R^5 představují atomy halogenů,

R^4 znamená atom vodíku, shora definovanou acylovou nebo alkoxykarbonylovou skupinu a

R^3 představuje shora definovanou alkylovou nebo popřípadě substituovanou fenylovou skupinu.

V obecném vzorci I představují symboly R^1 , R^5 a R^7 s výhodou atomy halogenů, zejména chloru. Pokud některý z těchto symbolů představuje alkylovou nebo alkoxylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jedná se s výhodou o skupinu methylovou nebo methoxylovou. Obecně je výhodné, má-li **m** hodnotu 1 a **n** a **x** hodnotu 0. Výhodnou halogenalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě přítomnou ve významu některého z výše uvedených symbolů, je skupina trifluormethylová.

Symbol R^2 znamená s výhodou atom vodíku a R^4 má s výhodou jiný význam než atom vodíku, přičemž obvykle představuje derivát karbonylové skupiny. Alkylové skupiny ve významu symbolu R^2 a R^4 mohou obsahovat 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž výhodnou alkylovou skupinou je skupina methylová. Alkenylovou skupinou ve významu symbolu R^3 je obvykle 1-propenylová skupina. Dialkylaminoskupinou ve významu symbolu R^3 je s výhodou dimethylaminoskupina. Zvláště výhodnými zbytky ve významu symbolu R^3 jsou methylová nebo trifluormethylová skupina.

Výhodnou skupinu látek podle vynálezu tvoří ty sloučeniny, v nichž **p** má hodnotu 3.

Zvláště výhodnou skupinu látek podle vynálezu tvoří ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém **m** má hodnotu 1, **n** a **x** mají hodnotu 0, **p** má hodnotu 3, R^1 znamená atom halogenu, R^3 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem, a R^2 znamená atom vodíku.

Zvláště výhodnými látkami z této skupiny jsou ty sloučeniny, v nichž

R^3 znamená methylovou nebo trifluormethylovou skupinu a

R^4 představuje zbytek vzorce $R^8(O)_qCO$, kde R^8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, halogenem, fenoxyskupinou nebo shora definovanou substituovanou fenoxyskupinou, dále cykloalkylovou skupinu se 3 až 7 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 10 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou fenylovou skupinou nebo halogensubstituovanou fenylovou skupinou, alkylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, a **q** má hodnotu 0 nebo 1, s tím, že má-li **q** hodnotu 0, může R^8 znamenat rovněž atom vodíku.

Sloučeniny podle vynálezu jsou účinné proti řadě ekonomicky důležitých hmyzích škůdců způsobujících vážné a rozsáhlé škody na užitkových plodinách, jako proti hmyzu řádu Lepidoptera (motýli), včetně housenek předivky polní (*Plutella maculipennis*), běláčka zelného (*Pieris brassicae*), *Spodoptera littoralis* a *Heliothis spec.* (šedavka), jako *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens* a *Heliothis zea*. Četné z popisovaných sloučenin vykazují rovněž účinnost i proti jiným housenkám, jako proti housenkám obaleče jablonoňového (*Laspeyresia pomonella*). Některé ze sloučenin podle vynálezu vykazují účinnost proti jiným škůdcům, jako proti broukům řádu Coleoptera, jako mandelinka řeřišnicová (*Phaedon cochleariae*), pilous (*Sitophilus granarius*), potěmník (*Tribolium castaneum*) a potěmník moučný (*Tenebrio molitor*), proti švábům řádu Orthoptera (rovnořídlí), jako je rus domácí (*Blattella germanica*), a proti mšicím řádu Hemiptera, jako je kyjatka vikvová (*Megoura viciae*).

Četné ze sloučenin podle vynálezu vykazují rovněž účinnost proti řadě ekonomicky důležitých roztočovitých a hmyzích škůdců zvířat, včetně dobytka. Tak například četné z těchto sloučenin jsou účinné proti larválním stádiím hmyzích škůdců řádu Diptera (dvoukřídílí), jako je například bzučivka (*Lucilia spec.*) a komáři, například *Aedes aegypti*. Některé ze sloučenin podle vynálezu, zejména pak ty, v nichž R^4 znamená karbamoylovou nebo thiokarbamoylovou skupinu, mají systemickou účinnost, to znamená že insekticidní účinek se projevuje i ve vnitřních tkáních zvířete ošetřeného předmětnou sloučeninou. Tato vlastnost je důležitá při ošetřování zvířat, jako hovězího dobytka, zamořeného vývojovými stadii hmyzu nacházejícími se v tkáních, jako například příslušnými vývojovými stadii střevka (*Hypoderma spec.*). Některé z popisovaných sloučenin jsou rovněž účinné proti všenkám a kloším ovčím, a proti parazitům z čeledi roztočovitých, zejména proti klišťatům, jako je například Bo-

ophilus microplus (klíšť) a proti roztočům, jako jsou například Sarcoptes spec.

Bylo zjištěno, že některé ze sloučenin podle vynálezu mají rovněž fungicidní účinnost, herbicidní účinnost a působí jako regulátory růstu rostlin.

Předmětem vynálezu je insekticidní prostředek, obsahující inertní ředidlo a jako účinnou látku sloučeninu obecného vzorce I. Tyto prostředky mohou obsahovat více než jednu sloučeninu podle vynálezu a jako ředidlo pevný nebo kapalný materiál, popřípadě společně s povrchově aktivním činidlem, například dispergátorem, emulgátorem nebo smáčedlem.

K prostředkům podle vynálezu je možno k zvýšení jejich účinnosti nebo k rozšíření spektra jejich účinnosti přidávat jeden nebo několik dalších pesticidů, jako například sloučenin, o nichž je známo, že vykazují akaricidní nebo insekticidní účinnost.

Mezi takovéto další pesticidy náležejí například: organofosforečné sloučeniny, jako tetrachlorvinphos, fenitrothion, demeton-S-methyl, phosalone, dioxathion, chlorfenvinphos, dichlorvos, bromophosethyl, diazinon, dimethoate, methyl parathion, Bolstar [O-ethyl-O-(4-methylthiofenyl)-S-propylfosfodithioát] nebo chlorpyrifos, karbamáty, jako methomyl, carbaryl, pirimicarb nebo promecarb, difenylderiváty obsahující můstky, jako tetradifon, tetrasul nebo DDT, chlorované uhlovodíky, jako hexachlorbenzen, endosulphan, endrin nebo toxafene, akaricidy, jako amitraz, chlordimeform, clenpyrin, chlor-methiuron nebo nimidane, syntetické pyrethroidy, jako permethrin, fenvalerate nebo cypermethrin, nebo pesticidy na bázi cínu, jako cyhexatin nebo fenbutatinoxid.

Prostředky podle vynálezu mohou být v libovolné formě známé v oboru zpracování pesticidních sloučenin, například ve formě roztoků, vodných disperzí, vodných emulzí, popraší, dispergovatelných prášků, emulgovatelných koncentrátů a granulátů. Tyto prostředky nezahrnují pouze preparáty vhodné k přímé aplikaci, ale i koncentrované primární prostředky, které je třeba před aplikací zředit vhodným množstvím vody nebo jiného ředidla.

Prostředky ve formě disperzí sestávají ze sloučeniny podle vynálezu dispergované ve vodném prostředí. Často je účelné dodávat spotřebiteli primární koncentrované prostředky, které je možno ředit vodou na disperze o žádané koncentraci. Primární koncentráty mohou být v libovolné z následujících forem:

V první řadě jde o dispergovatelné roztoky, které obsahují sloučeninu podle vynálezu rozpouštěnou v rozpouštědle mísitelném s vodou, s přídavkem dispergátoru. Alternativně se mohou tyto koncentráty vyrábět ve formě dispergovatelného prášku, který obsahuje sloučeninu podle vynálezu a dispergátor. Dalším alternativním koncentrátem je pasta nebo krém, které se vyrábějí tak, že se slouče-

nina podle vynálezu ve formě jemného prášku v kombinaci s dispergátorem důkladně promísí s vodou za vzniku žádané pasty nebo krému. Tuto pastu nebo krém je možno popřípadě přidat do emulze oleje ve vodě za vzniku disperze účinné látky ve vodně olejové emulzi.

Emulzní preparáty obsahují sloučeninu podle vynálezu v rozpouštědle nemísitelném s vodou, kterýžto roztok se v přítomnosti emulgátoru převede přidáním vody na emulzi. Emulze o žádané koncentraci je možno připravovat z primárních koncentrátů, obsahujících sloučeninu podle vynálezu v kombinaci s emulgátorem, vodou a rozpouštědlem nemísitelným s vodou. Alternativně je možno spotřebitelům dodávat emulgovatelné koncentráty tvořené roztokem sloučeniny podle vynálezu v rozpouštědle nemísitelném s vodou, obsahujícím emulgátor.

Další formu prostředků podle vynálezu tvoří popraše obsahující sloučeninu podle vynálezu důkladně promísenou a rozemletou s pevným práškovým ředidlem, například s kaolínem.

Prostředky ve formě granulátu sestávají ze sloučeniny podle vynálezu v kombinaci s obdobnými ředidly, jaká se používají k přípravě popraší, rozdíl však spočívá v tom, že se směs známým způsobem granuluje. Alternativně může granulát obsahovat účinnou látku absorbovanou nebo adsorbovanou na předem upraveném granulovaném nosiči, jako například na valchařské hlince, attapulgitu nebo drceném vápenci.

Pokud se používá jediná účinná složka, pohybuje se obecně koncentrace účinné látky v preparátech určených k přímé aplikaci na užitkové plodiny běžným způsobem v rozmezí od 0,001 do 10 % hmot., zejména od 0,005 do 5 % hmot., v případě leteckých postřiků však může být žádoucí používat koncentrovanější prostředky obsahující až do 20 % účinné látky. V koncentrovaných primárních prostředcích se koncentrace účinné látky může pohybovat v širokých mezích, a to například od 5 do 95 %, vztaženo na hmotnost prostředku.

Jak již bylo uvedeno výše, vykazují sloučeniny podle vynálezu mimořádnou účinnost jako insekticidy a vynález tedy zahrnuje i způsob potírání hmyzu, který spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce I aplikuje na oblast výskytu hmyzu, tj. na hmyz samotný nebo na prostředí, kde žije. Sloučeniny podle vynálezu je možno aplikovat jako takové, výhodněji však ve formě některého z výše uvedených prostředků.

Četné druhy hmyzu, proti nimž jsou sloučeniny podle vynálezu účinné, například hmyz řádu Lepidoptera a Diptera, napadají rostoucí rostliny a v soulase s vynálezem se rostliny s výhodou chrání proti napadení hmyzem aplikací sloučeniny obecného vzorce I na místo, kde se rostliny pěstují. Tak například *Plutella maculipennis* (předivka

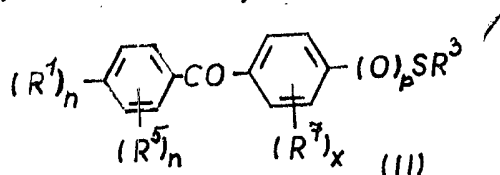
polní) a *Pieris brassicae* (bělásek zelný) napadají různé druhy zeleniny, jako brukvovité, a *Spodoptera littoralis* představuje vážného škůdce bavlníku.

Často je výhodná přímá alplikace, například postřik nebo poprášení rostlin napadených hmyzem, účinnou látku lze však rovněž aplikovat do půdy, v níž rostliny rostou, a to ve formě granulátu nebo zálivky. V takovýchto případech je účinná látka přejímána kořeny rostlin, které pak chrání před hmyzem. Aplikované dávky účinné látky se mohou pohybovat v širokých mezích v závislosti na okolnostech, obvykle se však spotřeby pohybují od 0,01 do 20 kg/ha, zejména od 0,1 do 10 kg/ha.

Do rozsahu vynálezu rovněž spadá způsob ochrany zvířat proti napadení škůdci, který spočívá v ošetření zvířete sloučeninou obecného vzorce I. Zvířata, jako dobytek, jsou často drážděna parazity, z nichž četné je možno potírat zevní aplikací sloučeniny obecného vzorce I. Je možno používat buď přímé aplikace na zvíře nebo aplikace na místa, kde se zvířata chovají, jako jsou například budovy apod.

Sloučeniny podle vynálezu je možno připravovat řadou postupů, jako například následovně:

1) reakcí sloučeniny obecného vzorce II



se sloučeninou obecného vzorce $\text{NH}_2\text{NR}^2\text{R}^4$

Pokud oba symboly R^2 a R^4 znamenají atomy vodíku, je možno získaný produkt acylovat, a to:

- acylhalogenidem nebo anhydridem kyseliny v případě, že R^2 nebo R^4 má znamenat acylovou skupinu,
- chlormravenčanem nebo chlorthiomravenčanem v případě, že R^2 nebo R^4 má znamenat esterový zbytek, nebo
- isokyanátem v případě, že R^2 nebo R^4 má znamenat karbamoylovou skupinu.

Je třeba zdůraznit, že v tomto textu zahrnuje výraz „acylační činidlo“ všechny tyto tři typy sloučenin.

Reakce s hydrazinem nebo derivátem hydrazinu se obvykle provádí při teplotě od 50 do 100 °C, v přítomnosti kyseliny octové.

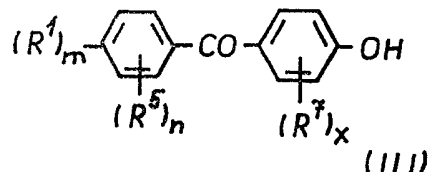
Acylační reakce se s výhodou provádí v přítomnosti inertní organické kapaliny jako reakčního prostředí, které je rovněž rozpouštědlem pro reakční složky, při teplotě od 0 stupňů Celsia do 100 °C. Reakce se výhodně provádí v přítomnosti vhodného činidla vá-

zajícího kyseliny, například terciárního alkylaminu, pyridinu nebo uhličitanu alkalickeho kovu. Používá-li se jako acylační činidlo halogenid, je jím výhodně příslušný chlorid.

Sloučeniny obecného vzorce II, ve kterém p má hodnotu 3, jsou nové a lze je připravit reakcí sulfonylhalogenidu obecného vzorce

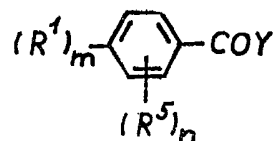


ve kterém X znamená atom halogenu, s výhodou chloru, s odpovídajícím 4'-hydroxyderivátem obecného vzorce III

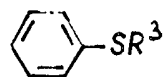


Tato reakce se s výhodou provádí v přítomnosti inertního organického rozpouštědla a činidla vázajícího kyseliny.

Sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce II, v němž p má hodnotu 0, je možno připravit Friedel-Craftsovou reakcí sloučeniny obecného vzorce

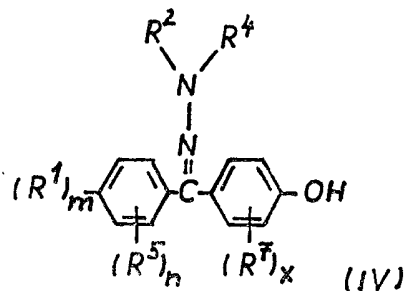


v němž Y znamená atom halogenu, obvykle chloru, se sloučeninou obecného vzorce



Sloučeniny obecného vzorce II, ve kterém p má hodnotu 2, je možno připravit oxidační odpovídající sloučeniny, v níž p má hodnotu 0, například peroxidem vodíku.

2) Sloučeniny podle vynálezu, v nichž p má hodnotu 3, se připravují reakcí sloučeniny obecného vzorce IV



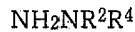
v němž R^2 a R^4 neznamenaají oba současně atom vodíku, se sloučeninou obecného vzorce



ve kterém Y znamená atom halogenu, s výhodou chloru.

Tato reakce se s výhodou provádí při teplotě 0 až 100 °C, obvykle v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu.

Sloučeniny obecného vzorce IV je možno připravit reakcí vhodného derivátu hydrazinu, obecného vzorce



se sloučeninou shora uvedeného obecného vzorce III, s výhodou v přítomnosti inertního organického rozpouštědla a popřípadě v přítomnosti kyseliny octové. Sloučeniny obecného vzorce IV, v nichž R² a R⁴ neznamenají oba současně atom vodíku, jsou novými reakčními složkami a spadají rovněž do rozsahu vynálezu.

Ze současného stavu znalostí vyplývá, že většina z výše popsaných reakcí vede k produktům tvořeným směsí E- a Z-isomerů.

Je třeba zdůraznit, že obecný vzorec I zná-

zorňující sloučeniny podle vynálezu, zahrnuje oba tyto isomery. Ve všech případech je možno oba isomery oddělit běžnými metodami, jako například chromatografií nebo frakční krystalizací, jelikož však směsi isomerů mají cennou insekticidní účinnost, nepřináší obecně oddělování isomerů žádné výhody. Účinnost jednotlivých isomerů libovolně z výše popsaných sloučenin může být odlišná a v některých případech může být účinnost jednoho z isomerů jen zcela nepatrná. Čisté isomery postrádající insekticidní účinnost nespádají do rozsahu vynálezu.

Nové reakční složky shora uvedeného obecného vzorce IV rovněž existují v isomerních formách a strukturální vzorec těchto sloučenin zahrnuje oba tyto isomery.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Sloučeniny podle vynálezu se připravují podle některého z následujících reakčních schémat:

Schéma 1

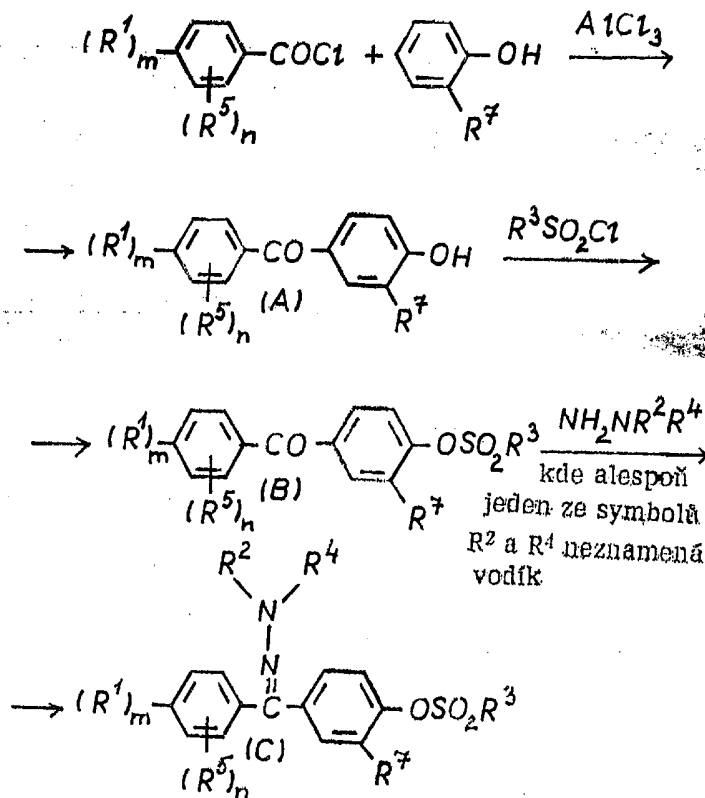


Schéma 2

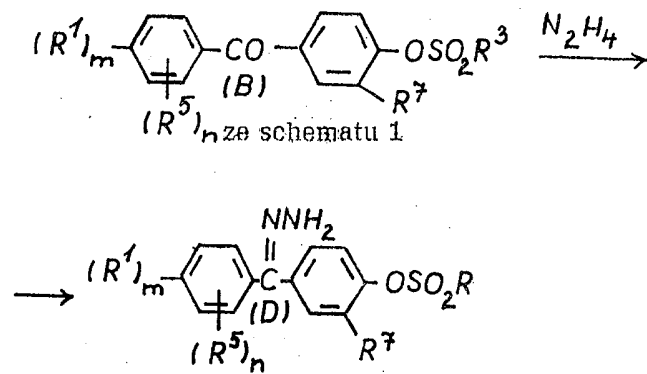


Schéma 3

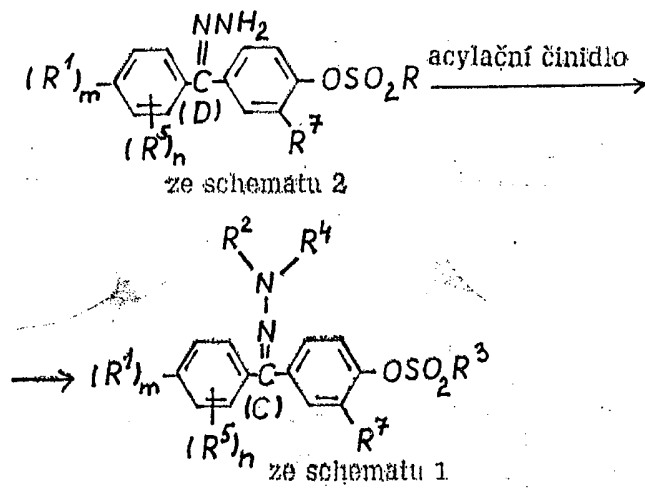


Schéma 4

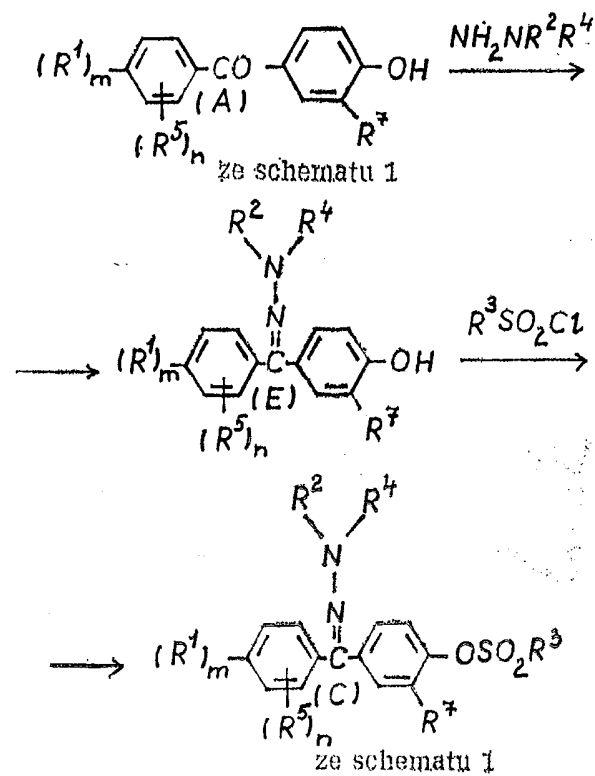
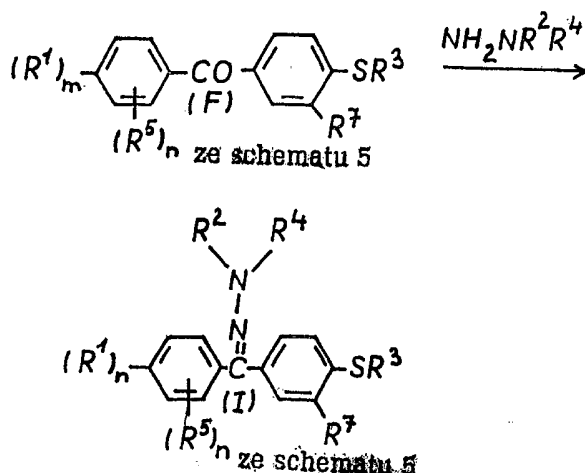


Schéma 7



Výraz „acylační činidlo“ zahrnuje halogenidy kyselin, anhydridy kyselin a isokyanáty.

Příklady 1 až 7 představují typické příklady přípravy podle jednotlivých schémat.

Struktury všech sloučenin připravených způsobem podle vynálezu byly potvrzeny IČ-spektroskopii.

Příklad 1

Tento příklad ilustruje postup podle schématu 1.

Friedel-Craftsovou reakcí fenolu s p-chlorbenzoylchloridem v přítomnosti chloridu hlinitého se získá 4-chlor-4'-hydroxybenzofenon tající při 179 až 181 °C (A). K roztoku 5 g této látky v 6 ml pyridinu se při teplotě místnosti přidá 2,5 g methansulfonylchloridu, reakční směs se 1,5 hodiny zahřívá na parní lázni, načež se vylije do zředěné kyseliny chlorovodíkové. Vyloučený pevný produkt se odfiltruje, vysuší se na vzduchu a překrystaluje se z denaturovaného alkoholu. Získá se 4-chlor-4'-methylsulfonyloxybenzofenon o teplotě tání 120 až 121 °C (B).

Roztok 9,4 g tohoto produktu a 7,8 g ethylkarbazátu v 8 ml ledové kyseliny octové a 200 ml ethanolu se 48 hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem a pak se odpaří ve vakuu k suchu. Zbytek se extrahuje 250 ml methylenchloridu, extrakt se promyje vodou, 2,5N vodným hydroxidem sodným a znovu vodou, vysuší se a odpaří se k suchu. Získá se ethoxykarbonylhydrazon 4-chlor-4'-methylsulfonyloxybenzofenonu o teplotě tání 132,5 až 140 °C (C).

Příklad 2

Tento příklad ilustruje postup podle schématu 2.

K roztoku 9,35 g produktu (B) z příkladu 1 ve 200 ml ethanolu se přidá nejprve 8 ml hydrazinhydrátu a pak 1,5 ml ledové kyseliny octové.

Směs se 17 hodin zahřívá za míchání k varu pod zpětným chladičem, načež se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku. Olejovitý zbytek se extrahuje chloroformem, extrakt se promyje vodou, vodným roztokem hydroxidu sodného a znovu vodou, načež se vysuší síranem hořečnatým. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku. Olejovitý zbytek stáním zkrystaluje. Získá se hydrazon 4-chlor-4'-methylsulfonyloxybenzofenonu, tající při 70 až 110 °C (D).

Příklad 3

Tento příklad ilustruje postup podle schématu 3.

K roztoku látky (D) z příkladu 2 (6,2 g) ve 20 ml pyridinu se při teplotě 0 až 5 °C během 30 minut přikape za míchání roztok 2 gramů propionylchloridu v 15 ml etheru. Směs se 1,5 hodiny míchá při teplotě místnosti, pak se vylije do 1 litru vody, pevný materiál se odfiltruje, promyje se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou, a 1,5 hodiny se suší ve vakuu při teplotě 60 °C. Získá se propionylhydrazon 4-chlor-4'-methylsulfonyloxybenzofenonu (C) o teplotě tání 128 až 144 °C.

Příklad 4

Tento příklad ilustruje postup podle schématu 4.

Roztok 92,8 g látky (A) z příkladu 1, 100 gramů ethylkarbazátu a 100 ml ledové kyseliny octové v 1 litru ethanolu se za míchání 48 hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku a ze vzniklé suspenze se odfiltruje pevný podíl. Tento pevný materiál se promyje malým množstvím studeného denaturovaného alkoholu a vysuší se ve vakuu při 50 °C.

Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, olejovitý zbytek se extrahuje chloroformem, ex-

trakt se promyje vodným roztokem uhličitanu sodného a vodou, pak se vysuší síranem hořečnatým a odpaří se za sníženého tlaku, čímž se získá druhý podíl pevného produktu.

Překrystalováním spojených pevných podílů z denaturovaného alkoholu se získá ethoxykarbonylhydrazon 4-chlor-4'-hydroxybenzofenonu (E) o teplotě tání 185 až 187 °C.

K roztoku 95,55 g látky (E) a 90 ml triethylaminu v 700 ml tetrahydrofuranu se během 35 minut přikape 44,7 g methansulfonylchloridu ve 25 ml tetrahydrofuranu, přičemž se za uvolnění tepla vylučuje jemná sraženina. Reakční směs se za neustálého míchání nechá reagovat přes noc, pak se vylije do 500 ml vody a extrahuje se 500 ml methylenchloridu. Extrakt se promyje pětkrát vždy 500 ml vody a vysuší se síranem hořečnatým. Odpařením rozpouštědla za sníženého tlaku se získá polotuhý zbytek, který se trituruje s denaturovaným alkoholem. Po odfiltrování a promytí dalším rozpouštědlem se získá bílý pevný materiál, který po tříhodinovém vysušení ve vakuu při teplotě 75 °C poskytne ethoxykarbonylhydrazon 4-chlor-4'-methylsulfonyloxybenzofenonu (C) o teplotě tání 132 až 142 °C.

Příklad 5

Tento příklad ilustruje postup podle schématu 5.

Friedel-Craftsovou reakcí isopropylfenylsulfidu s 4-chlorbenzoylchloridem v přítomnosti chloridu hlinitého se získá 4-chlor-4'-isopropylthiobenzofenon (F) o teplotě tání 105 až 107 °C.

K roztoku 101 g látky (F) v 650 ml ethanolu se přidá 67,5 ml hydrazinhydrátu. Směs se 24 hodiny vaří pod zpětným chladičem, načež se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku. K zbytku se přidá voda, směs se extrahuje chloroformem, chloroformový extrakt se promyje vodným roztokem hydroxidu sodného a vodou, pak se vysuší síranem hořečnatým a odpaří se za sníženého tlaku. Získá se hydrazon 4-chlor-4'-isopropylthiobenzofenonu (G) o teplotě varu 188 až 190 °C/13,3 Pa.

Na tento produkt se analogickým postupem jako v příkladu 3 působí ethylchloroformiátem za vzniku ethoxykarbonylhydrazonu 4-chlor-4'-isopropylthiobenzofenonu (H) o teplotě tání 115 až 135 °C.

Příklad 6

Tento příklad ilustruje postup podle schématu 6.

Postupem popsaným v příkladu 5 se za použití Friedel-Craftsovy reakce získá 4-chlor-

-4'-propylthiobenzofenon (F) o teplotě tání 94 až 95 °C. 2,9 g této látky se rozpustí v ledové kyselině octové a k roztoku se přidá 3,5 ml 30,36% (objemová %) peroxidu vodíku. Směs se 5 hodin zahřívá za míchání na 60 °C, načež se vylije do vody. Pevný produkt se odfiltruje, promyje se vodou a po vysušení se překrystaluje z ethanolu. Získá se 4-chlor-4'-propylsulfonylbenzofenon (I) o teplotě tání 140,5 až 142,5 °C.

Na tento materiál se postupem popsaným v příkladu 5 působí hydrazinhydrátem, čímž se získá hydrazon 4-chlor-4'-propylsulfonylbenzofenonu (J) o teplotě tání 110 až 120 °C, který reakcí s propionylchloridem, prováděnou analogickým postupem jako v příkladu 3, poskytne propionylhydrazon 4-chlor-4'-propylsulfonylbenzofenonu (K) o teplotě tání 155 až 170 °C.

Příklad 7

Tento příklad ilustruje postup podle schématu 7.

Na roztok 14,52 g látky (F) z příkladu 5 se analogickým postupem jako v příkladu 1 působí ethylkarbazátem, čímž se získá ethoxykarbonylhydrazon 4-chlor-4'-isopropylthiobenzofenonu o teplotě tání 115 až 135 °C.

V předchozích i následujících příkladech rezultují výsledné produkty obecně jako směsi geometrických isomerů s různým poměrem obou těchto isomerů.

Příklady 8 až 267

Vždy podle některého ze schémat uvedených výše se analogickým postupem jako v některém z předcházejících příkladů připraví sloučeniny shrnuté do následující tabulky.

Fyzikální údaje (teplota tání ve stupních Celsia, není-li uvedeno jinak) finálních produktů jsou uvedeny ve sloupci J, výchozích materiálů ve sloupci K a meziproductů ve sloupci L.

Při práci podle schématu 3 se jako výchozí materiál používá produkt z předchozího příkladu.

Při práci podle schématu 1, 2 nebo 4 se jako výchozí materiál (sloupec K) používá látka typu (A), při práci podle schématu 5 nebo 7 se jako výchozí materiál používá látka typu (F).

Při použití schématu 1 nebo 2 je meziproductem (sloupec L) látka typu (B), při použití schématu 4 látka typu (E) a při použití schématu 5 látka typu (G).

Ve sloupci označeném A jsou uvedeny typy použitých acylačních činidel nebo hydrazinderivátů, a to za použití zkratk s následujícími významy:

Acylační činidla

M =	acylhalogenid
N =	anhydrid kyseliny
N' =	smíšený anhydrid kyseliny octové a mravenčí
O =	methylisokyanát
P =	fenyliisokyanát
MM =	p-chlorfenyliisokyanát
NN =	ethylisokyanát
OO =	terc.butylisokyanát
PP =	butylisokyanát
QQ =	propylisokyanát
N'' =	ftalanhydrid
RR =	2-chlorethylisokyanát
MA =	β -butyrolakton
MB =	ethyloxalylchlorid
MC =	ethylfluoracetát
MD =	isopropylisokyanát
ME =	trichloracetylisokyanát
MF =	ethoxykarbonylmethylisokyanát
MG =	terc.butylisokyanát
MH =	anhydrid kyseliny jantarové
MJ =	2,2'-oxydiacetanhydrid
MK =	vinyl-chlorformiát

Deriváty hydrazinu

S =	ethyl-karbazát
T =	methyl-karbazát
U =	semikarbazid
V =	benzyl-karbazát
W =	N-aminomorfolin
X =	thiosemikarbazid
Y =	4,4-dimethylsemikarbazid
Z =	N-karbazoylmorfolin
SS =	2-karbazoyl-2-methoxypropan
TT =	2-karbazoylethanol
UU =	2-karbazoylpropan-2-ol
VV =	aminopiperidin
WW =	2,2,2-trichlorethylkarbazát
XX =	oxamoylhydrazin
YY =	1H,1H-heptafluorbutyl-karbazát
ZZ =	3-amino-2-oxo-oxazolidin
SA =	2,2,2-trifluorethyl-karbazát
SB =	2-methylsemikarbazid
SC =	2-imidazolin-2-ylhydrazinhydrobromid
SD =	2,2,3,3-tetrafluorpropylkarbazát
SE =	terc.butylkarbazát
SF =	2,4-dimethylsemikarbazid
SG =	3-aminoperhydro-1,3-oxazin-2-on
SH =	2,4,4-trimethylsemikarbazid
SJ =	propinylkarbazát
SK =	1,1-dimethylhydrazin
SL =	2-methylallylkarbazát
SN =	3-amino-5-allyloxymethyloxazolidin-2-on
SO =	2,4-dimethylthiosemikarbazid
SP =	2,4,4-trimethylthiosemikarbazid
SQ =	2-methyl-4-terc.butylsemikarbazid

Ve sloupci označeném B je uvedeno číslo použitého schématu.

Ve sloupci označeném C je uvedeno číslo příkladu popisujícího přípravu příslušné výchozí látky.

Dále se v tabulce používají následující symboly a zkratky:

NS = nestanoveno

x = výchozí materiál připraven reakcí produktu z příkladu 2 s methylhydrazinem, vedoucí ke vzniku surového methylhydrazonu 4-chlor-4'-methylsulfonyloxybenzofenonu

+ = meziprodukt ve sloupci L se připraví diazotací 4-amino-4'-chlorbenzofenonu a působením kysličníku siřičitého za vzniku derivátu sulfonylchloridu (teplota tání 113 až 114 °C), který se pak nechá reagovat s příslušným dialkylaminem

1) = meziprodukt ve sloupci L se připraví postupem popsaným v příkladu 6; methylthiobenzofenon má teplotu tání 132 až 133,5 °C

2) = meziprodukt ve sloupci L se získá reakcí látky ze sloupce K s hydrazinem a působením anhydridu kyseliny másečné na vzniklý produkt.

Me = methyl

Et = ethyl

Pr = propyl

Bu = butyl

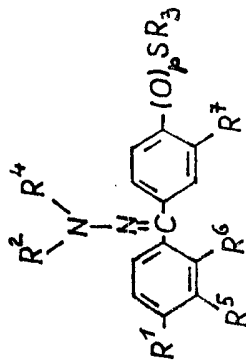
Ph = fenyl

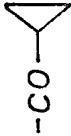
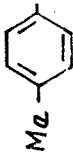
Prⁱ = isopropyl

Bu^t = terc.butyl


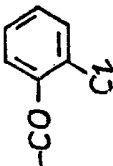



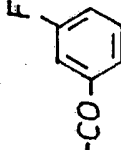
Bu^s = sek.butyl


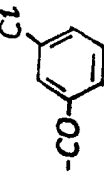
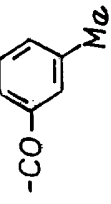
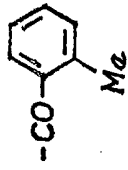
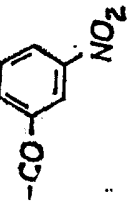

Buⁱ = isobutyl



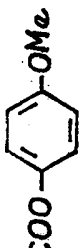
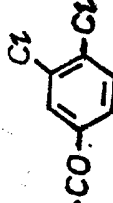
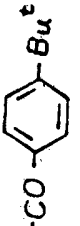
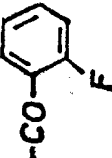

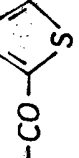


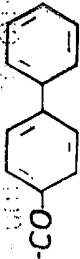
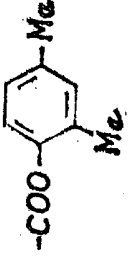
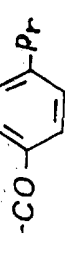

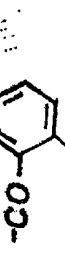


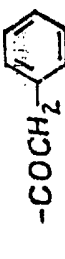
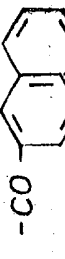
Příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	P	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
8	Cl	H	H	Pr	3	H	H	-COOEt	112-136	179-181	185-190	S	4	
9	Br	H	H	Me	3	H	H	-COOEt	151,5-158	187,5-191	135-136,5	S	1	
10	F	H	H	Me	3	H	H	-COOEt	167,5-169	169,5-171,5	110-111	S	1	
11	Cl	H	H	Et	3	H	H	H	99,5-100	179-181	99,5-100		2	
12	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COPr	138-154			M	3	2
13	Me	H	H	Me	3	H	H	-COOEt	117-119	171-173	88,5-91	S	1	
14	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COBu	115-147			M	3	2
15	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COMe	148-159			M	3	2
16	MeO	H	H	Me	3	H	H	-COOEt	120-130	114,5-145,5	146,5-149,5	S	1	
17	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ OMe	144-146,5			M	3	2
18	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COPh	174-178			M	3	2
19	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	138-148			M	3	2
20	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	158-167			M	3	2
21	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOPr	127-145			M	3	2
22	Cl	H	H		3	H	H	-COOEt	90-115	179-181	185-190	S	4	
23	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COC ₆ H ₁₁	122-132			M	3	2
24	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COSEt	156-172			M	3	2
25	Cl	H	H	Et	3	H	H	-COPr	112-119			M	3	11
26	Cl	H	H	Et	3	H	H	-COBu	105-125			M	3	11
27	Cl	H	H	ClCH ₂ -	3	H	H	-COOEt	110-130	179-181	185-190	S	4	
28	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COC ₈ H ₁₇	134-137			M	3	2
29	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COC ₆ H ₁₃	118-133			M	3	2
30	Cl	H	H	Et	3	H	H	-COOPr	120-124			M	3	11

príklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	P	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
31	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-C ₆ H ₄ -OMe	159-161			M	3	2
32	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COPr ⁱ	147-149			M	3	2
33	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COBu ^t	145-151			M	3	2
34	H	H	H	Me	3	H	H	H	74-83	NS	102,5-104,5	M	2	34
35	H	H	H	Me	3	H	H	-COPr	111-126			M	3	34
36	H	H	H	Me	3	H	H	-COEt	95-124			M	3	34
37	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-C ₆ H ₄ -OEt	175-178			M	3	2
38	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COPr ⁱ	150-185			M	3	2
39	Cl	H	H	Pr	3	H	H	H	86,5-93	179-181	71-73	S	2	
40	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-C ₆ H ₄ -O	160-173			M	3	2
41	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ His	113-133			M	3	2
42	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCHMe	145-147			M	3	2
43	Cl	H	H	Bu	3	H	H	-COOEt	116-118	179-181	185-190	S	4	2
44	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOC ₆ H ₁₁	115-122			M	3	2
45	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-C ₆ H ₄ -Cl	160-173			M	3	2
46	Cl	Cl	H	Me	3	H	H	-COOEt	168-178	158,5-170	85,5-86,5	S	1	
47	Cl	H	H	Me	3	Cl	H	-COOEt	171-181	52,5-53,5	79-80	S	1	
48	Br	H	H	Me	3	H	H	H	110-113	187,5-191	135-136,5	S	2	
49	Cl	H	H	Me	3	Me	H	-COOEt	131-140	211-211,5	90-91	S	1	
50	Cl	H	H	Cl(CH ₂) ₅	3	H	H	-COOEt	109-116	179-181	185-190	S	4	
51	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-C ₆ H ₁₁	150-161			M	3	2
52	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO-C ₆ H ₁₁	173-182			M	3	2


příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	P	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
53	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOPh	133—153			M	3	2
54	Br	H	H	Me	3	H	H	-COPr	154—157,5			M	3	48
55	Br	H	H	Me	3	H	H	-COBu	140—144			M	3	48
56	Br	H	H	ClCH ₂ -	3	H	H	-COOEt	129,5—130,5	187,5—191	200,5—203	S	4	
57	Cl	Br	H	Me	3	H	H	-COOEt	193—194	193—194	89,5—92	S	1	
58	Br	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	177—180			M	3	48
59	Cl	I	H	Me	3	H	H	-COOEt	164—168	191—192	82—85	S	1	
60	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COC(Me ₂)Pr	130—140			M	3	2
61	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CONHMe	186—188			O	3	2
62	Et	H	H	Me	3	H	H	-COOEt	142—147	99—100	88—89	S	1	
63	Br	H	H	Me	3	H	H	-CONH ₂	97—103	187,5—191	135—136,5	U	1	
64	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOBu	121—125			M	3	2
65	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ CH(Me)Et	128—131			M	3	2
66	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	139—146			M	3	2
67	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCHCl ₂	139—141			M	3	2
68	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOC ₈ H ₁₇	95—97			M	3	2
69	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COO- 	150—162			M	3	2
70	Cl	H	H		3	H	H	-COOEt	157—160	179—181	185—190	S	4	
71	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	180—186			M	3	2
72	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	166—169			M	3	2

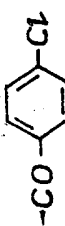
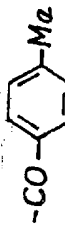
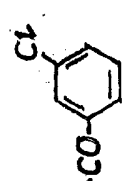
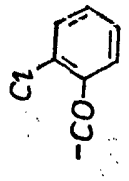
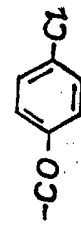
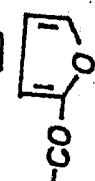
příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
73	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	182-186			M	3	2
74	OMe	Cl	H	Me	3	H	H	-COOEt	184-188	167-168	125-127	S	1	
75	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CONH ₂	144-148	179-181	120-121	U	1	
76	SMe	H	H	Me	3	H	H	-COOEt	114-118	133-134	NS	S	1	
77	Cl	H	H	Me	3	H	H	Cl- 	158-174			M	3	2
78	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOC ^t Hs	89-97			M	3	2
79	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	166-168			M	3	2
80	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	128-129,5			M	3	2
81	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	156-158			M	3	2
82	Me	Cl	H	Me	3	H	H	-COOEt	150-165	153-154	136-137	S	1	
83	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	-COOEt	94-122	179-181	185-190	S	4	
84	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COBu ^t	115-132			M	3	2
85	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOBu ^t	105-127			M	3	2
86	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ Hs	102-132			M	3	2
87	Cl	H	H	Me	3	F	H	-COOEt	138-144	173-176,5	85,5-87,5	S	1	
88	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	173-175			M	3	2


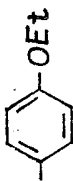

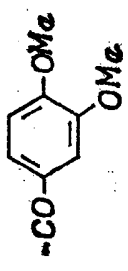
příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	P	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
89	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	150-156			M	3	2
90	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ OPh	143-145			M	3	2
91	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	177-178			M	3	2
92	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COO- 	151-167			M	3	2
93	Cl	H	H	Pr ⁱ	3	H	H	-COOEt	104-107	179-181	185-190	S	4	
94	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	185-186,5			M	3	2
95	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	161,5-164			M	3	2
96	Cl	H	Cl	Me	3	H	H	H	olej	134-135	119-120	M	2	
97	Cl	H	H	NMe ₂	3	H	H	-COOEt	135-140	179-181	185-190	S	4	
98	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	174-178			M	3	2
99	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COO- 	167-170			M	3	2
100	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	157-158			M	3	2
101	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ H ₁₉	126-132			M	3	2
102	Cl	H	H	BrCH ₂	3	H	H	-COOEt	138-143			S	4	
103	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO(CH ₂) ₈ CH=CH ₂	105-115	179-181	185-190	M	3	2




příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	P	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
104	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	210-212		100-101	M	3	2
105	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOC ₁₂ H ₂₅	86-100			M	3	2
106	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CHO	197-198			N	3	2
107	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOCH ₂ CH=CH ₂	115-121			M	3	2
108	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COO- 	135-140			M	3	2
109	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	148-151,5			M	3	2
110	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	176-178			M	3	2
111	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	132-134			M	3	2
112	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	165-168			M	3	2
113	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	139-144,5			M	3	2
114	Cl	Me	H	Me	3	H	H	-COOEt	135-140	154-156	96-99	S	1	
115	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ - 	133-136			M	3	2
116	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CO- 	196-197			M	3	2







Příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	P	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
117	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-COCH ₂ OEt	147-149			M	3	2
118	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-COC ₂ F ₇	103-106			M	3	2
119	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-CO-C ₆ H ₄ -SM ₂	172-174			M	3	2
120	Me	Me	H	H	H	Me	H	3	H	H	-COOEt	133-137			M	3	2
121	Cl	H	H	H	H	Et ₂ N	H	3	H	H	-COOEt	127-142	179-181	185-190	S	4	4
122	Cl	H	H	H	H	Bu ^t	H	3	H	H	-COOEt	108-113	179-181	185-190	S	4	4
123	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-COCH ₂ Cl	124-126			M	3	2
124	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-CO-C ₆ H ₄ -CF ₃	152-155			M	3	2
125	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-COO-C ₆ H ₄ -Br	144-150			M	3	2
126	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-CO-C ₆ H ₁₀	168-169			M	3	2
127	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-COO-C ₁₀ H ₇	104-106			M	3	2
128	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-COCH=CHPh	178-181			M	3	2
129	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-CO-C ₆ H ₄ -Me	184-187,5			M	3	2
130	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-COO-C ₆ H ₄ -Cl	134,5-141			M	3	2
131	Cl	H	H	H	H	Me	H	3	H	H	-COCH ₂ O-C ₆ H ₄ -F	115-128			M	3	2

číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
158	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COBu	123-125	94-95	81-83	M	5	
159	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COBu ^t	97-102	94-95	81-83	M	5	
160	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COC ₃ H ₇	115-132	103-105	t. v. 188-90/13	M	5	
161	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COCHClCH ₃	128-131	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	
162	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COCH ₂ OMe	97-103	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	
163	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-CO- 	100-120	103-105	t. v. 188-90/13	M	5	
164	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COCH ₂ CHCl	110-120	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	
165	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COOEt	115-135	103-105	Pa	S	7	
166	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COOMe	120-141	94-95		T	7	
167	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COPr	128,5-134	94-95	81-83	M	5	
168	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COPr	135-137	81-83	olej	M	5	
169	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COEt	138-140	103-105	t. v. 188-90/13	N	5	
170	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COCH ₂ OPh	112-125	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	
171	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COMe	146-149	103-105	Pa t. v. 188-90/13	N	5	
172	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COPr	146-147	103-105	Pa t. v. 188-90/13	N	5	
173	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-COBu	137-139	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	

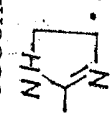
příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	P	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
174	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-CHO	145-162	103-105	t. v. 188-90/13	N ^o	5	
175	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COPr ⁱ	87-127	94-95	Pa 81-83	M	5	
176	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H		90-140	94-95	81-83	M	5	
177	Cl ^p	H	H	Pr ⁱ	0	H	H		132-147	103-105	t. v. 188-90/13	M	5	
178	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COC ₈ H ₁₇	88-91	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	
179	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H		120-123	103-105	t. v. 188-90/13	M	5	
180	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H		126-143	103-105	t. v. 188-90/13	M	5	
181	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COC ₆ H ₁₃	111-122	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	
182	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H		130-144	103-105	t. v. 188-90/13	M	5	
183	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H		138-143	103-105	t. v. 188-90/13	M	5	
184	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COCHCl ₂	121-126	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	



průklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	P	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
185	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-CO- 	125-135	103-105	t. v. 188-90/13 Pa	M	5	
186	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COPh	120-129	103-105	t. v. 188-90/13 Pa	M	5	
187	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-CO- 	90-120	103-105	t. v. 188-90/13 Pa	M	5	
188	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COCH ₂ O- 	110-123	103-105	t. v. 188-90/13 Pa	M	5	
189	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COCH ₂ OEt	98-123	103-105	t. v. 188-90/13 Pa	M	5	
190	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COCH(Me)OPh	124-125	103-105	t. v. 188-90/13 Pa	M	5	
191	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-CO- 	139-141	103-105	t. v. 188-90/13 Pa	M	5	
192	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COOPr	100-105	103-105	t. v. 188-90/13 Pa	M	5	
193	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COSEt	121-125	103-105	t. v. 188-90/13 Pa	M	5	
194	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COPr ⁱ	132-135	103-105	t. v. 188-90/13 Pa	M	5	
195	Cl	H	H	Pr ⁱ	0	H	H	-COCH ₂ OPr	120-127	103-105	t. v. 188-90/13 Pa	M	5	

příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	P	R ⁷	R ²	R ⁴	R ⁴	J	K	L	A	B	C
196	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-CO-		100-130	103-105	t. v. 188-90/13	M	5	
197	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COCH ₂ OBu		98-102	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	
198	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COCH ₂ CH ₂ OEt		99-102	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	
199	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COCH=CMe ₂		115-120	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	
200	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-CO(CH ₂) ₂ CH=CH ₂		123-128	103-105	Pa t. v. 188-90/13	M	5	
201	Br	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COPr		106-125	98-100	Pa olej	M	5	
202	Br	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-CO-		144-146	98-100	olej	M	5	
203	Br	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COCH ₂ OEt		102-106	98-100	olej	M	5	
204	Br	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COCH ₂ OMe		95-108	98-100	olej	M	5	
205	Me	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COPr		93-101	79-83	t. v. 180-84/13	M	5	
206	Me	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COPr ¹		114-118	79-83	Pa t. v. 180-84/13	M	5	
207	MeO	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COPr		90-110	69-71	Pa olej	M	5	
208	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COPr		141-144	81-83	olej	M	5	
209	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COBu		122-127	81-83	olej	M	5	
210	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	0	H	H	-COOCH ₂ -		120-135	103-105		V	7	

příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	R ⁵	P	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
211	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-COCH ₂ - 	147-147,5			M	3	2
212	společně = benzo	H	H	Me	H	H	3	H		-COCH ₂ - 						
213	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-COOEt	pryskyřice	NS	142-143	S	4	
214	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		společně = N,N'-3-oxapentamethylen	130-138	179-181	120-121	W	1	
215	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-CSNH ₂	152-154	179-181	120-121	X	1	
216	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-CONMe ₂	152-162	179-181	120-121	Y	1	
217	I	H	H	Me	H	H	3	H		-CONHPh	175-180	181,5-182,5	140-140,5	P	3	2
218	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-COOEt	145-150			S	1	
219	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-CO- 	208-213			MM	3	2
220	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-CONHET	155-177			NN	3	2
221	CF ₃	H	H	Me	H	Me	3	H		-COPr	113-175			M	3	x
222	CF ₃	H	H	Me	H	H	3	H		-COOEt	130-131	142-143	98-99	S	1	
223	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-COOEt	123-124,5	142-143	98-99	S	1	
224	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-COCH=CH ₂	145-146			M	3	2
225	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-CON- 	159-162	179-181	120-121	Z	1	
226	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-COO- 	158-160			M	3	2
227	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-COCF ₃	115-115,5			M	3	2
228	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-H	84-99	179-181	57-60	M	3	2
229	Cl	H	H	Me	H	H	3	H		-CO- 	178-181			M	3	2
230	Cl	H	H	CF ₃	H	H	3	H		-CONH ₂	165-171	179-181	57-60	U	1	
				CF ₃	H	H	3	H		-CONHMe	190-192			O	3	227

příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	R ⁵	R ⁶	R ¹	R ²	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
231	Cl	H	H	H	H	Me	H	H	H	Cl	H	H	H	-COO-C ₆ H ₄ -Cl	147-151			M	3	2
232	Cl	H	H	H	H	CF ₃	H	H	H	Cl	H	H	H	-CO-C ₃ H ₇	170-174			M	3	227
233	Cl	H	H	H	H	CF ₃	H	H	H	Cl	H	H	H	-CO-C ₆ H ₄ -Cl	135-153			M	3	227
234	Cl	H	H	H	H	Me	H	H	H	Cl	H	H	H	-COO-C ₆ H ₄ -Me	101,5-105,5			M	3	2
235	Cl	H	H	H	H	CF ₃	H	H	H	Cl	H	H	H	-COC ₃ H ₇	137-143			M	3	227
236	Cl	H	H	H	H	CF ₃	H	H	H	Cl	H	H	H	-COC ₃ H ₇	142-145			M	3	227
237	Cl	H	H	H	H	CF ₃	H	H	H	Cl	H	H	H	-COPh	140-142			M	3	227
238	Cl	H	H	H	H	CF ₃	H	H	H	Cl	H	H	H	-CHO	130-134			N	3	227
239	Cl	H	H	H	H	Me	H	H	H	Cl	H	H	H	-CONHBU ¹⁴⁹	149			OO	3	2
240	Cl	H	H	H	H	Me	H	H	H	Cl	H	H	H	-CONHBU	180-187			PP	3	2
241	Cl	H	H	H	H	Me	H	H	H	Cl	H	H	H	-COCMe ₂	119-121	179-181	120-121	SS	3	1
242	Cl	H	H	H	H	Me	H	H	H	Cl	H	H	H	-CONHPt OMe	150-220			QQ	3	2
243	Cl	H	H	H	H	Me	H	H	H	Cl	H	H	H	-COOH C ₆ H ₄	171-173			N'	3	2
244	Cl	H	H	H	H	Me	H	H	H	Cl	H	H	H	-COOCH ₂ CH ₂ OH	172-173			TT	1	
245	Cl	H	H	H	H	Me	H	H	H	Cl	H	H	H	-COOCH ₂ CH ₂ Cl	177-179			M	3	2
246	Cl	H	H	H	H	Me	H	H	H	Cl	H	H	H	-COC(OH)Me ₂	95-105	179-181	120-121	UU	1	
247	Cl	H	H	H	H	CF ₃	H	H	H	Cl	H	H	H	-COOCH ₂ CH ₂ CN	118-121			M	3	227
248	Cl	H	H	H	H	Me	H	H	H	Cl	H	H	H	společně = pen- tamethylen	142-146	179-181	120-121	VV	3	1

příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	p	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
249	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CONHCH ₂ CH ₂ Cl	170-176	169,5-171,5	110-111	RR	3	2
250	F	H	H	Me	3	H	H	-CONH ₂	148,5-152	130-131	109-116	V	1	
251	But ^t	H	H	Me	3	H	H	-COOEt	159-160			S	1	
252	Cl	H	Cl	Me	3	H	H	-COOEt	179-180	134-135	t. v.	M	3	96
253	Cl	H	Cl	CF ₃	3	H	H	-H	olej					
254	Cl	H	Cl	Me	3	H	H	-COOCH ₂ CCl ₃	96-97	179-181	161-162/93	WW	1	
255	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCNH ₂	170-175		Pa	XX	1	
256	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ CH(OH)CH ₃	139-141			MA	3	2
257	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCOOEt	135-139,5			MB	3	2
258	Cl	H	H	Me ₂ N	2	H	H	-COOEt	142-150			S	1+	
259	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOCH ₂ (CF ₂)CF ₃	152-153	179-181	133-135	YY	1	
260	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ F	157-159			MC	3	2
261	Cl	H	H	Me	3	H	H	společně = 1-oxo- -2-oxa-tetramethylen	140-141		120-121	ZZ	1	
262	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOCH ₂ CF ₃	150-170	179-181	120-121	SA	3	224
263	Cl	H	H	Me	3	H	H	COO(CH ₂) ₂ CCONHMe	143-144			O		
264	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CONHPr ⁱ	156-170			MD	3	
265	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CONHCOCCL ₃	182			ME	3	2
266	Cl	H	H	Me	3	H	Me	-CONH ₂	138-142	179-181	120-121	SB	1	
267	Cl	H	H	Et ₂ N	2	H	H	-COOEt	132-134	179-181	123-124	S	1+	
268	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	COOCH ₂ CF ₃	156-159	179-181	57-60	SA	1	
269	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H		278-280	179-181	57-60	SC	1	
270	Cl	H	H	Me	3	H	COOEt	-CONHCOCCL ₃	102-105			ME	3	4
271	Cl	H	H	Me	3	H	H	COOCH ₂ CF ₂ CH ₂	164-174	179-181	120-121	SD	1	
272	Cl	H	H	Me	3	H	H	-CONHCH ₂ COOEt	140-145			MF	3	2
273	Cl	H	H	Me	3	H	H	COOEt	128-131	179-181	185-190	S	4	
274	Cl	H	H	CF ₃ CH ₂	3	H	H	COOEt	130-145	179-181	185-190	S	4	
275	Cl	H	H	CF ₂ H	3	H	H	COOEt	sklo	179-181	56-60	S	4	
276	Cl	H	H	CH ₂ I	3	H	H	COOEt	166-168	179-181	57-60	WW	1	
277	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	COOCH ₂ CCl ₃	157-163	179-181	57-60	MG	3	244
278	Cl	H	H	Me	3	H	Me	COO(CH ₂)OCOR ^t	125-130	179-181	57-60	SB	1	
279	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	společně = 1-oxo-2- -oxatetramethylen	125-140	179-181	57-60	ZZ	1	

průklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	P	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
280	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	COOCH ₂ CF ₂ CHF ₂	179-180	179-181	57-60	SD	1	
281	Cl	H	H	Me	2	H	H	COOEt	162-175	176,5-1		S	1	
282	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	COOBu ^t	122-126	179-181	57-60	SE	1	227
283	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	COMe	141-145			M	3	
284	Cl	H	H	CF ₃	3	H	Me	CONHMe	149-150	179-181	57-60	SF	1	
285	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	CONMe ₂	165-166	179-181	57-60	Y	1	
286	Cl	H	H	Me	3	H		společně = 1-oxo-2-oxapentamethylen	olej	179-181	120-121	SG	1	
287	Cl	H	H	CF ₃	3	H	Me	CONMe ₂	olej	179-181	57-60	SH	1	
288	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	-COOCH ₂ C≡CH	107-108	179-181	57-60	SJ	1	
289	Cl	H	H	CF ₃	3	H	Me	Me	85-91	179-181	57-60	SK	1	
290	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	COOMe	113-117	179-181	57-60	T	1	
291	Cl	H	H	Me	3	H	H	COOCH ₂ Ph	137-138	179-181	120-121	V	1	
292	Cl	H	H	CF ₃	3	H		společně = 1-oxo-2-oxapentamethylen	50-100	179-181	57-60	SG	1	
293	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	-CO- 	194-196			M	3	227
294	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ CH ₂ COOH	195-196			MH	3	2
295	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COCH ₂ OCH ₂ COOH	127-130			MJ	3	2
296	Cl	H	H	Me	3	H	Me	-CONHMe	150-151	179-181	120-121	SF	1	
297	Cl	H	H	Me	3	H	Me	-CONMe ₂	116-117	179-181	120-121	SH	1	
298	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOCH=CH ₂	156-157			MK	3	2
299	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	-COCH ₂ OBu	99-105			M	3	227
300	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	-COOCH ₂ - 	147-148			M	3	227
301	Cl	H	H	Me	3	H	H	-COOCH ₂ C(Me)=CH ₂	159-160	179-181	120-121	SL	1	
302	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	-COOCH ₂ C(Me)=CH ₂	137-138	179-181	57-60	SL	1	
303	Cl	H	H	CH ₂ Br	3	H	H	-COOCH ₂ CF ₃	olej	179-181	183-184	SA	4	
304	Cl	H	H	CH ₂ Br	3	H	H	-COPr	113-118	179-181	196-197 ²⁾		4	

Příklad číslo	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	P	R ⁷	R ²	R ⁴	J	K	L	A	B	C
305	Cl	H	H	CF ₃	3	H	H	-COOCH ₂ CH ₂ Cl	148-150	179-181	120-121	M	3	227
306	Cl	H	H	Me	3	H	H	společně = 3-allyl-oxymethyl-1-oxo-2-oxatetramethylen	olej			SN	1	
307	Cl	H	H	CF ₃	3	H	Me	-CSNHMe	194-195	179-181	57-60	SO	1	
308	Cl	H	H	Me	3	H	Me	-CSNMez	116-122	179-181	120-121	SP	1	
309	Cl	H	H	Me	3	H	Me	-CSNHMe	191-192	179-181	120-121	SO	1	
310	Cl	H	H	CF ₃	3	H	Me	-CSNMez	81	179-181	57-60	SP	1	
311	Cl	H	H	Me	3	H	Me	-CONHBut	150-151	179-181	120-121	SQ	1	

Příklad 312

Produkt z příkladu 4 se vysokotlakou kapalinovou chromatografií rozdělí na jednotlivé geometrické isomery. E-isomer taje při 160 až 161 °C. Z-isomer má teplotu tání 152 až 158 °C.

Příklad 313

Neutralizací produktu z příkladu 269 uhličitánem sodným se získá volná báze tající při 188 až 190 °C.

Příklad 314

Na produkty z příkladu 312 se působí dimethylsulfátem a natriumhydridem za vzniku N-ethoxykarbonyl-N-methylhydrazonu (E)-4-chlor-4'-methylsulfonyloxybenzofenonu o teplotě tání 105 až 106 °C, a odpovídajícího Z-isomeru o teplotě tání 100 až 101 °C.

Příklad 315

Tento příklad ilustruje účinnost sloučenin podle vynálezu proti larvám předivky polní (*Plutella maculipennis*).

10 larev předivky polní se vloží do zkumavky spolu se čtvercovým výřezem listu zelí (cca 2,5 × 2,5 cm), který byl ponořen do testovaného roztoku a ponechán oschnout. Po 24 hodinách se do zkumavky jako krmivo vloží neošetřený list a po dalších 24 hodinách se zjistí mortalita pokusného hmyzu.

Používají se roztoky s různými koncentracemi testovaných sloučenin, přičemž pro každou testovanou sloučeninu se pokus dvakrát opakuje, takže je možno z dosažených výsledků vypočítat hodnotu LD₅₀.

Výsledky dosažené při shora popsáném testu jsou shrnuty do následujícího přehledu:

sloučenina z příkladu č.	LD ₅₀ (ppm)	sloučenina z příkladu č.	LD ₅₀ (ppm)
1	13	41	21
2	33	42	50
3	14	43	270
4	13	44	24
5	27	45	13
6	190	46	18
7	27	47	43
8	50	48	50
9	16	49	37
10	110	50	100
11	27	51	16
12	33	52	27
13	91	53	18
14	11	54	37
15	33	55	33
16	190	56	14
17	< 500	57	50
18	14	58	18
19	20	59	43
20	43	60	520
21	19	61	50
22	270	62	220
23	16	63	190
24	50	64	21
25	14	65	67
26	18	66	61
27	33	67	50
28	50	68	58
29	33	69	67
30	12	70	220
31	43	71	27
32	33	72	10
33	27	73	10
34	520	74	780
35	780	75	110
36	500	76	2000
37	100	77	25
38	25	78	67
39	110	79	33
40	100	80	33

213371

sloučenina z příkladu č.	LD ₅₀ (ppm)	sloučenina z příkladu č.	LD ₅₀ (ppm)
81	1900	146	50
82	1600	147	67
83	2,2	148	2200
84	33	149	37
85	19	150	13
86	500	151	25
87	650	152	67
88	25	153	190
89	27	155	2200
90	50	156	2200
91	33	157	43
92	37	158	220
93	37	159	250
94	14	160	42
95	33	161	2000
96	820	162	100
97	43	163	190
98	160	164	2500
99	59	165	27
100	50	166	280
101	1600	167	140
102	9	168	59
103	50	169	78
104	50	170	140
105	710	171	77
106	18	172	50
107	16	173	110
108	50	174	190
109	25	175	220
110	37	176	220
111	2200	177	3000
112	29	178	83
113	43	179	160
114	220	180	220
115	220	181	160
116	50	182	110
117	25	183	590
118	16	184	59
119	21	185	50
120	190	186	50
121	570	187	58
122	220	188	500
123	320	189	59
124	18	190	190
125	42	191	> 2500
126	925	192	31
127	33	193	2500
128	25	194	650
129	280	195	50
130	220	196	710
131	29	197	550
132	520	198	700
133	1100	199	310
134	110	200	59
135	18	201	37
136	12	202	610
137	220	203	67
138	2200—5000	204	43
139	77	205	1600
140	120	206	780
141	20	207	1600
142	16	208	200
143	190	209	270
144	37	210	91
145	160	211	1600

21		22	
sloučenina z příkladu č.	LD ₅₀ (ppm)	sloučenina z příkladu č.	LD ₅₀ (ppm)
212	37	265	190
213	50	266	110
214	710	267	160
215	100	268	7
216	2200	269	220
217	50	270	43
218	220	271	14
219	220	272	370
220	100	273	58
221	16	274	16
222	< 500	275	18
223	100	276	23
224	2200	277	160
225	160	278	50
226	25	279	7
227	10	280	8
228	13	281	50
229	14	282	77
230	50	283	7
231	61	284	220
232	6	285	50
233	11	286	37
234	190	287	110
235	2	288	7
236	3	289	< 100
237	2	290	5
238	1	291	27
239	330	292	9
240	x	293	50
241	50	294	540
242	710	295	610
243	190	296	320
244	110	297	500
245	13	298	43
246	37	299	7
247	4	300	5
248	780	301	67
249	77	302	6
250	570	303	31
251	2200	304	< 100
252	570	305	2
253	610	306	~ 500
254	27	307	11
255	43	308	160
256	33	309	37
257	67	310	< 100
258	140	311	< 100
259	50	312	12 (E-isomer)
260	33		16 (Z-isomer)
261	< 100	313	67
262	25	314	50 (E-isomer)
263	42		33 (Z-isomer)
264	190		

Legenda:

* LD₅₀ = 41 proti bzučivce
(*Lucilia spec.*)

Známý komerční insekticid „methomyl“, což je S-methyl-N-(methylkarbamoyloxy)-thioacetimidát, má za těchto podmínek hodnotu LD₅₀ = 130 mg/kg, z čehož vyplývá, že

valná většina sloučenin podle vynálezu je účinnější než tento známý srovnávací preparát.

Příklad 316

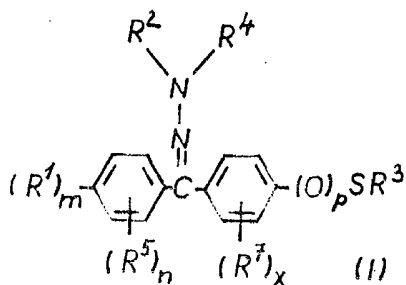
Tento příklad popisuje složení různých typů koncentrátů obsahujících jako účinné látky sloučeniny podle vynálezu:

Koncentrát dispergovatelný ve vodě	
produkt z příkladu 4	15,0 % (hmotnost/objem)
Ethylan BV (ethoxylovaný nonylfenol)	15,0 % (hmotnost/objem)
Ethylan C40 AH (ethoxylovaný ricinový olej)	15,0 % (hmotnost/objem)
cyklohexanon	30,0 % (hmotnost/objem)
N-methylpyrrolidon	31,0 % (hmotnost/objem)
Vodný tekutý prostředek	
produkt z příkladu 4	33,0 % (hmotnost/objem)
Dyapol PT (sodná sůl kondenzačního produktu kresolsulfonové kyseliny s formaldehydem)	5,0 % (hmotnost/objem)
Monolan PB (kopolymer ethylenoxidu a propylenoxidu)	0,25 % (hmotnost/objem)
Antifoam M30 (emulze na bázi silikonu)	0,5 % (hmotnost/objem)
Rhodopol (polysacharid o vysoké molekulové hmotnosti) — 2% gel	0,1 % (hmotnost/objem)

voda	do 100,0 objemových %
Olejová suspenze	
produkt z příkladu 4	33,0 % (hmotnost/objem)
Dyapol PT	1,0 % (hmotnost/objem)
Ethylan ENTX (ethoxylovaný alkyfenol)	15,0 % (hmotnost/objem)
Antimousse 411 (emulze na bázi silikonu)	0,5 % (hmotnost/objem)
lehký kapalný parafin	do 100,0 objemových %
Dispergovatelný prášek	
produkt z příkladu 4	50,0 % (hmotnost/objem)
Dyapol PT	10,0 % (hmotnost/objem)
Aerosol OT-B (dioktylester sodné soli sulfojantarové kyseliny)	0,5 % (hmotnost/objem)
srážený kysličník křemičitý	10,0 % (hmotnost/objem)
Polyviol M13/140 (polyvinylalkohol)	2,0 % (hmotnost/objem)
kaolin	27,5 % (hmotnost/objem)

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje inertní ředidlo nebo nosič a jako účinnou látku sloučeninu obecného vzorce I



ve kterém

buď m má hodnotu 0 a n má hodnotu 0 nebo m má hodnotu 1 a n má hodnotu 0 nebo 1,

p má hodnotu 0, 2 nebo 3,

x má hodnotu 0 nebo 1,

R^1 , R^5 a R^7 nezávisle na sobě představují vždy atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo R^1 a sousedící zbytek R^5 spolu s benzenovým kruhem, na který jsou napojeny, tvoří naftyllovou skupinu,

každý ze symbolů R^2 a R^4 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, esterový nebo thioesterový zbytek vzorce R^8XCO , kde X představuje kyslík nebo síru a R^8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, halogenem, kyanoskupinou, hydroxylovou skupinou, N-alkylkarbamoyloxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, fenoxyskupinou, která je sama popřípadě

substituována halogenem nebo nitroskupinou, dále fenylovou skupinou, která je sama popřípadě substituovaná halogenem, dále karboxyskupinou, karboxymethoxylovou skupinou nebo alkanoyloxykupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo R^8 znamená alkenylovou skupinu se 2 až 10 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou fenylovou skupinou, která sama je popřípadě substituovaná halogenem, nebo znamená alkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem, cykloalkylovou skupinu se 3 až 7 atomy uhlíku, morfolinoskupinu, arylovou skupinu, v níž aromatický kruh obsahuje 6 až 10 atomů uhlíku nebo heteroarylovou skupinu, v níž aromatický kruh obsahuje 5 nebo 6 atomů a heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující kyslík, síru a dusík, nebo R^2 a R^4 představují vždy acylovou skupinu vzorce R^9CO , kde R^9 znamená ethoxykarbonylovou skupinu, karbamoylovou skupinu, atom vodíku nebo zbytek R^8 , nebo R^2 a R^4 představují vždy karbamoylový zbytek vzorce $-CONR^{10}R^{11}$, kde R^{10} a R^{11} jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popř. substituovanou halogenem nebo ethoxykarbonylovou skupinou, alkanoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem, nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem, nebo R^2 a R^4 představují vždy N-alkyl- či N,N-dialkylthiokarbamoylovou skupinu, v nichž obsahuje alkylová část vždy 1 až 4 atomy uhlíku, nebo R^2 a R^4 společně s dusíkovým atomem, na který jsou navázány, tvoří pěti- až sedmičlenný kruh, který popřípadě může obsahovat jako další heteroatom kyslík nebo dusík, a

R^3 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem, alkenylovou skupinu se 2 až 3 atomy uhlíku, N,N-dialkylaminoskupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v každé alkylové části, nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou methylovou skupinou nebo halogenem, s tím, že má-li p hodnotu 0, neznamenají oba symboly R^2 a R^4 atomy vodíku.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu vybranou ze skupiny zahrnující

formylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

pentanoylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

ethoxykarbonylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

cyklopentylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

2,2-dimethylpropanoylhydrazon-4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

heptafluorbutyrylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

4-chlorbenzoylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

3-chlorbenzoylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

benzoylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

4-fluorbenzoylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

3-fluorbenzoylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

3,4-dichlorbenzoylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

4-trifluormethylbenzoylhydrazon
4-chlor-4'-methylsulfonyloxybenzofenonu,

ethoxykarbonylhydrazon 4-chlor-4'-
-trifluormethylsulfonyloxybenzofenonu,

4-methylsemikarbazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

semikarbazon 4-brom-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

semikarbazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu,

isopropoxykarbonylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu a

fenoxykarbonylhydrazon 4-chlor-4'-
-methylsulfonyloxybenzofenonu.