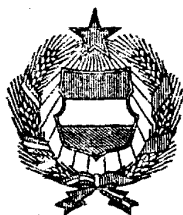


(19) HU

MAGYAR
ÉPKÖZTÁRSASÁGORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

(11) 186 737

A bejelentés napja: (22) 80. 06. 30.

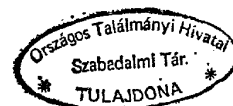
(21) 1621/80

A bejelentés elsőbbsége:

(33)
NL(32)
79. 07. 03.(31)
(7905154)

A közzététel napja: (41) (42) 83. 09. 28.

Megjelent: (45) 87. 10. 30.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₄
A 01 N 43/56;
C 07 D 231/06

Éltaláló(k): (72)

Van Hes Roelof, Weesp, Grosscurt; Arnoldus Cornelis,
Weesp, NL

Szabadalmaz: (73)

Duphar International Research B., V., Weesp, NL

54)

PIRAZOLIN-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ INSZEKTICIDEK
ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány olyan inszekticid készítményre vonatkozik, amely hatóanyagként (I) általános képletű pirazolin-származékot tartalmaz, ahol a képletben

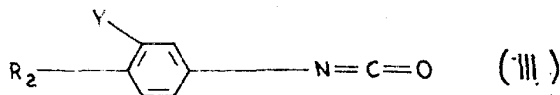
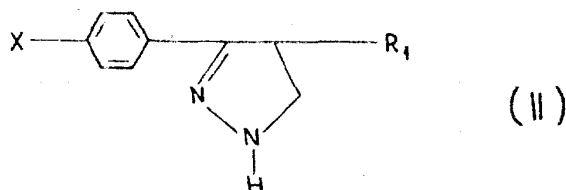
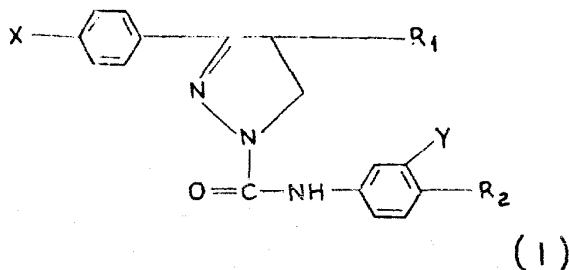
R₁ jelentése fenilcsoport, klóratommal helyettesített fenilcsoport vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, amely cianocsoporttal, 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal vagy 1–4 szénatomos alkil-tio-csoporttal helyettesített,

R₂ jelentése 1–6 szénatomos halogén-alkoxi-, halogén-alkil-tio- vagy halogén-alkil-szulfonil-csoport,

X jelentése halogénatom,

Y hidrogénatomot vagy halogénatomot képvisel.

Az (I) általános képletű hatóanyagot úgy állítják elő, hogy egy (II) általános képletű pirazolint egy (III) általános képletű izocianáttal reagáltatnak.



A találmány pirazolin-származékokat tartalmazó inszekticidekre és a hatóanyagok előállítására vonatkozik.

A 7 800 071 számú, nyilvánosságra hozott holland szabadalmi bejelentésben helyettesített fenil-karbamoil-2-pirazolinokat, például 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-2-pirazolint tartalmazó inszekticid készítményeket ismertetnek.

Meglepődve tapasztaltuk, hogy azok a készítmények, amelyek hatóanyagként olyan pirazolin-származékokat tartalmaznak, amelyek különösen 4-helyzetben az ismert vegyületektől eltérő szubsztituenseket hordoznak, jelentősen jobb inszekticid hatást mutatnak, mint az ismert vegyületeket tartalmazó készítmények.

A találmány olyan inszekticid készítményekre vonatkozik, amelyek hatóanyagként (I) általános képletű pirazolin-származékokat tartalmaznak, a képletben

R₁ jelentése fenilcsoport, klóratommal helyettesített fenilcsoport, vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport, amely cianocsoporttal, 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal vagy 1-4 szénatomos alkil-tio-csoporttal helyettesített,

R₂ jelentése 1-6 szénatomos halogén-akoxi-, halogén-alkil-tio- vagy halogén-alkil-szulfonil-csoport,

X jelentése halogénatom és

Y hidrogénatomot vagy halogénatomot képvisel.

Különösen hatásosak azok a készítmények, amelyek hatóanyagként az (Ia) általános képletű vegyületeket tartalmaznak, a képletben

R₁' fenilcsoportot, klóratommal helyettesített fenilcsoportot vagy 1-6 szénatomos ciano-alkil-csoportot jelent és

R₂' 1-6 szénatomos halogén-alkoxi- vagy halogén-alkil-tio-csoportot képvisel.

Különösen hatásos készítmények példái az alábbi hatóanyagokat tartalmazó készítmények:

- (1) 1-[4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin,
- (2) 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin,
- (3) 1-[4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(2-ciano-etil)-2-pirazolin,
- (4) 1-[4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolin,
- (5) 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolin,
- (6) 1-[4-(trifluor-metil-tio) fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolin,
- (7) 1-[4-(trifluor-metil-tio)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin,
- (8) 1-[4-(1,1,2-trifluor-2-klór-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin,
- (9) 1-[4-(1,1,2-trifluor-2-klór-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolin és
- (10) 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(4-klór-fenil)-2-pirazolin.

Erős inszekticid hatást mutatnak továbbá azok a készítmények, amelyek hatóanyagként az alábbi vegyületeket tartalmaznak:

- (11) 1-[3-klór-4-(1,1,2-trifluor-2-klór-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin
- (12) 1-[3-klór-4-(1,1,2-trifluor-2-klór-etoxi)-fenil-

-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-diano-propil)-2-pirazolin,

- (13) 1-[4-(trifluor-metil-szulfonil)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolin,

- (14) 1-[4-(trifluor-metil-szulfonil)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin,

- (15) 1-[4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-[2-(etil-tio)-etil]-2-pirazolin,

- (16) 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-[2-(etil-tio)-etil]-2-pirazolin,

- (17) 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(2-metoxi-etil)-2-pirazolin,

- (18) 1-[4-(trifluor-metil-tio)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(2-metoxi-etil)-2-pirazolin és

- (19) 1-[4-(trifluor-metil-szulfonil)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(2-metoxi-etil)-2-pirazolin.

A találmány szerinti készítményeket atkák és rovarok irtására használhatjuk a mezőgazdaságban, kertészetben, erdőgazdaságokban és felületi vizekben, valamint textíliák megvédésére, például molyok és szőnyegbogarak ellen és raktározott készletekben, például raktározott gabonafélékben rovarok ellen.

A találmány szerinti készítményeket olyan rovarok elpusztítására is használhatjuk, amelyek melegvérű állatok, például tehenek, sertések és tyúkok trágyájában élnek. Ilyen célra a készítményeket orálisan adhatjuk be az állatoknak, például takarmánnyal összekeverve, így bizonyos idő múlva a trágyába kerülnek („kérésztünetes”).

A találmány szerinti készítmények különösen a rovarok, így legyek, moszkítók, bogarak és lepkék lárváira és petéire hatnak.

A találmány szerinti készítmények a hatóanyagot például szilárd hordozóanyaggal összekeverve vagy folyékony hordozóanyagban feloldva vagy diszpergálva tartalmazzák, kívánt esetben segédanyagokkal, így emulgátorokkal, nedvesítőszerrel, diszpergálószerrel és stabilizátorokkal kombinálva.

A találmány szerinti készítmények például vizes oldatok és diszperziók, olajos oldatok és olajos diszperziók, szerves oldószerekkel készített oldatok, paszták, porózók, szerek, diszpergálható porok, elegyedő olajok, szemcsék, pelleték, invert emulziók, aeroszol-készítmények és füstölő gyertyák lehetnek.

A diszpergálható porok, paszták és elegyedő olajok tömény készítmények, amelyeket használat előtt vagy közben felhígítunk.

Az invert emulziókat és szerves oldószerekkel készített oldatokat főleg levegőben történő alkalmazáshoz használjuk, azaz olyan esetekben, amikor nagy területeket kell kezelni viszonylag kis mennyiségű készítménnyel. Az invert emulziót előállíthatjuk röviddel a felhasználás előtt vagy éppen a kiporlasztás során, magában a porlasztókészülékben, vízzel a hatóanyag olajos oldatában vagy olajos diszperziójában történő emulgeálásával. A hatóanyag szerves oldószerekkel készített oldataihoz fitotoxicitást csökkentő anyagot, például gyapjúsírt, gyapjúsírsavat vagy gyapjúsíralkoholt is adhatunk.

Példaképpen ismertetünk néhány készítményt.

A szemcsés készítményeket például így állíthatjuk elő, hogy a hatóanyagot oldószerekben felvesszük vagy hígítószerekben diszpergáljuk, és a keletkező oldattal (szuszpenzióval) – kívánt esetben kötőanyag jelenlétében – szemcsés hordozóanyagot, így porózus szemcsés anyagot (például horzsakövet és diatomaföldet), nem porózus,

ásványi eredetű szemcsés anyagot (homokot vagy őrlött márgát), szerves szemcsés anyagot (például szárított kávé-örleményt, feldarabolt dohányaszarat és őrlött kukorica-torzsát) impregnálunk. A szemcsés készítményt úgy is előállíthatjuk, hogy a hatóanyagot elporított ásványi anyagokkal együtt sajtoljuk kenőanyagok és kötőanyagok jelenlétében, majd a sajtoló készítményt a kívánt szemcse-méretre aprítjuk és átszítáljuk. Szemcsés készítményeket úgy is készíthetünk, hogy a hatóanyagot por alakban elporított töltőanyagokkal keverjük össze, majd a keve-réket folyadékkal a kívánt szemcse-méretre glomuláljuk.

Porozószerkezet például úgy állíthatunk elő, hogy a hatóanyagot elporított, közömbös, szilárd hordozóanyag-gal, például talkummal alaposan összekeverjük.

Diszpergálható porokat úgy készítünk, hogy 10–80 súlyrész közömbös, szilárd hordozóanyagot, például kao-lint, dolomitot, gipszet, mészkövet, bentonitot, attapul-gitot, kolloidális szilícium-dioxidot vagy ezeknek és ha-sonló anyagoknak a keverékét összekeverjük 10–80 súly-rész hatóanyaggal, 1–5 súlyrész diszpergálószerrel, pél-dául ilyen célra általánosan alkalmazott ligninszulfonátok-kal vagy alkil-naftalinszulfonátokkal, előnyösen 0,5–5 súlyrész nedvesítőszelrel, például zsírsavak kondenzációs ter-mékeivel vagy poli(oxi-etilén)-vegyülettel és végül – kí-vánt esetben – egyéb adalékanyagokkal.

Elegyedő olajok előállítása céljából a hatóanyagot valamely alkalmas, olyan oldószerben oldjuk fel, amely vízzel előnyösen rosszul elegyedik, és az oldathoz egy vagy több emulgeátort adunk. Alkalmas oldószer például a xilol, toluol, aromás vegyületekben gazdag petróleum-desztillátumok, például könnyű benzin, desztillált kátrányolaj és ezeknek a folyadékoknak az elegyei. Emul-géálószerként például poli(oxi-etilén)-vegyületeket és/ vagy alkil-aril-szulfonátokat használhatunk. Az ilyen elegyedő olajok hatóanyag-koncentrációja nem korláto-zott, és például 2 és 50 súly% között változhat.

Az elegyedő olajon kívül folyékony és nagyon tömény elsődleges készítményként megemlíthetjük a hatóanyag vízzel jól elegyedő folyadékkal, például egy glikollal vagy glikol-éterrel készített oldatát, amely oldathoz disz-pergálószerrel és kívánt esetben felületaktív anyagot ad-tunk. Ezt a készítményt permetezés előtt vagy annak folyamán vízzel felhígítva a hatóanyag vizes diszperzióját kapjuk.

Egy találmány szerinti aeroszol-készítményt a szokásos módon állítunk elő úgy, hogy a hatóanyagot – kívánt esetben valamely oldószerben – illó folyadékba mint hajtógázba visszük be, ez a hajtóanyag például metán és etán klór-fluor-származékainak elegye, rövid szén-láncú szénhidrogének elegye, dimetil-éter vagy valamely gáz, így széndioxid, nitrogén és nitrogén-oxid (N_2O) lehet.

Füstölő gyertyákat vagy füstölő porokat, azaz olyan készítményeket, amelyek elégésük során peszticid füstöt fejlesztenek, oly módon állítunk elő, hogy a hatóanyagot valamely éghető keverékben vesszük fel, ez például tüzelőanyagként cukrot vagy fát, előnyösen őrlött ala-kban, valamely égést fenntartó anyagot, például ammó-nium-nitrátot vagy kálium-klórátot, továbbá egy égést késleltető anyagot, például kaolint, bentonitot és/vagy kolloidális kovásvat tartalmazhat.

A készítmények a fentiekben említett alkotórészek-en kívül egyéb, ilyen célra általánosan használt anyagokat is tartalmazhatnak.

Igy például a diszpergálható porhoz vagy a szemcsé-zendő keverékhez kenőanyagot, így kalcium-sztearátot vagy magnézium-sztearátot adhatunk. A készítmények-hez „adhézív” anyagokat is adhatunk, így például poli-(vinil-alkohol)-cellulóz-származékokat vagy egyéb kol-loid anyagokat, így kazeint, így megjavíthatjuk a peszti-cidnek a terméshez való tapadását. Ezenkívül a ható-anyag fitotoxicitását csökkentő anyagot is adhatunk a készítményhez, így gyapjúzsírt vagy gyapjúzsírsárolt.

A találmány szerinti készítmények ismert peszticid hatóanyagokkal kombinálhatók; ennek eredményekép-pen megrő a készítmény hatásspektruma és szinergizmus léphet fel.

Az ilyen kombinált készítményekben például az alábbi ismert fungicid, inszekticid és akaricid hatóanyagokat alkalmazhatjuk:

Inszekticidek és algicidek hatóanyagai

- 20 1. szerves klór-vegyületek, például
6,7,8,9,10,10-hexaklór-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-
-metano-2,4,3-benzo[e]dioxatipin-3-oxid;
- 25 2. karbamátok, például
2-(dimetil-amino)-5,6-dimetil-pirimidin-5-il-
-din etil-karbamát és
2-izopropoxi-fenil-metil-karbamát;
- 30 3. di(n)etil-foszfátok, például
2-klór-2-dietil-karbamoil-1-metil-vinil-,
2-(metoxi-karbonil)-1-metil-vinil-,
2-klór-1,1-(2,4-diklór-fenil)-vinil- és
2-klór-1,1-(2,4,5-triklór-fenil)-vinil-di(m)etil-
-foszfát;
- 35 4. 0,0-di(m)etil-foszfordiatioátok, például
0(S)-2-metil-tio-etil-,
S-2-(etil-szulfenil)-etil-,
S-2-[1-(metil-karbamoil)-etil-tio]-etil-,
0-4 bróm-2,5-diklór-fenil-,
0-3,5,6-triklór-2-piridil-,
- 40 0-2 izopropil-6-metil-pirimidin-4-il- és
0-4 nitro-fenil-0,0-di(m)etil-foszfordiatioát;
- 45 5. 0,0-di(m)etil-foszfordiatioátok, például
S-metil-karbamoil-metil-,
S-2 (etil-tio)-etil-,
S-(3,4-dihidro-4-oxo-benzo[d]-[1,2,3]-triazin-3-il-
-metil)-,
S-1 2-di(etoxi-karbonil)-etil-,
S-6 klór-2-oxo-benzoxazolin-3-il-metil- és
S-2 3-dihidro-5-metoxi-2-oxo-1,3,4-tiadiazol-3-il-
-metil-0,0-di(m)etil-foszfordiatioát;
- 50 6. foszfonátok, például
dimetil-2,2,2-triklór-1-hidroxi-etil-foszfonát;
- 55 7. benzoil-karbamid, például
N-(2,6-difluor-benzoil)-N'-(4-klór-fenil)-karbamid;
8. természetes és szintetikus piretroidok;
9. anandinek, például
N'-(2-metil-4-klór-fenil)N,N-dimetil-formamidin és
10. mikrobiális inszekticidek, így *Bacillus thuringiensis*.

Akaricid készítmények hatóanyagai

- 60 1. szerves ónvegyületek, például
triklohexil-ón-hidroxid és
65 di-[tri-(2-metil-2-fenil-propil)-6n]-oxid;

2. szerves halogén-vegyületek, például izopropil-4,4'-dibrom-benzilát, 2,2,2-triklór-1,1-di-(4-klór-fenil)-etanol és 2,4,5,4'-tetraklór-difenil-szulfon, továbbá 3-klór- α -etoxi-imino-2,6-dimetoxi-benzil-benzoát és 0,0-dimetil-S-metil-karbamoil-metil-foszfotioát.

Fungicid készítmények
hatóanyagai

- szerves önvegyületek, például trifenil- α -hidroxid és trifenil- α -acetát;
- alkilén-bisz-ditiokarbamatok, például cink-etilén-bisz-ditiokarbamat és mangán-etilén-bisz-ditiokarbamat;
- 1-acil- vagy 1-karbamoil-N-benzimidazol-(2)-karbamátok és 1,2-bisz(3-alkoxi-karbonil-2-tiureido)-benzol; továbbá 2,4-dinitro-6-(2-oktil-fenil)-krotonát, 1-[bisz(dimetil-amino)-foszforil]-3-fenil-5-amino-1,2,4-triazol, N-(triklór-metil-tio)-ftálimid, N-(triklór-metil-tio)-tetrahidroftálimid, N-(1,1,2,2-tetraklór-etil-tio)-tetrahidroftálimid, N-(diklór-fluor-metil-tio)-N-fenil-N',N'-dimetil-szulfamid, tetraklór-izoftalinitril, 2-(4'-tiazolil)-benzimidazol, 5-butil-2-(etil-amino)-6-metil-pirimidin-4-il-dimetil-szulfamát, 1-(4-klór-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-2-butanon, α -(2-klór-fenil)- α -(4-klór-fenil)-5-pirimidin-metanol, 1-(izopropil-karbamoil)-3-(3,5-diklór-fenil)-hidantoin, N-(1,1,2,2-tetraklór-etil-tio)-4-ciklohexén-1,2-karboximid, N-(triklór-metil-tio)-4-ciklohexén-1,2-dikarboximid, N-tridecyl-2,6-dimetil-morfolin.

A gyakorlati alkalmazás során a találmány szerinti készítmény felhasználandó mennyisége természetesen számos tényezőtől függ, így például az alkalmazás helyétől, a választott hatóanyagtól, a készítmény alakjától, a fertőzöttség természetétől és mértékétől és az időjárási viszonyoktól.

Kedvező eredményeket általában hektáronként 0,01–1 kg hatóanyagnak megfelelő adagokkal érünk el.

A fentiekben említett „keresztületes” céljára a hatóanyag hatásos inszekticid mennyiségét takarmánnyal keverjük össze.

A találmány szerinti készítmények hatóanyagai új vegyületek, amelyeket hasonló vegyületek előállítására önmagában ismert módszerekkel analóg módon állíthatunk elő.

Előállíthatjuk az új vegyületeket például úgy, hogy egy (II) általános képletű pirazolin – ahol R₁ és X a fenti jelentésű – egy (III) általános képletű izocianáttal reagáltatunk, ahol a képletben R₂ és Y jelentése a fenti.

Ezt a reakciót valamilyen alkalmas oldószerben, például egy éterben, így dietil-éterben, egy alifás nitrilben, például acetónitrilben, egy klórozott alifás szénhidrogén-

ben vagy egy aromás szénhidrogénben végezzük, 0 °C és az alkalmazott oldószer forráspontja közötti hőmérsékleten, előnyösen szobahőmérsékleten.

A találmányt közelebbről az alábbi példákkal szemlél-tjük.

1. példa

- 0 1-[4-(1,1,2,2-Tetrafluor-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin előállítás
- 1,8 g 3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin 40 ml száraz dietil-éterrel készített szuszpenziójához keverés közben hozzáadunk 1,7 g 4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-izocianátot. A reakcióelegyet körülbelül egy órán át keverjük szobahőmérsékleten, majd hozzáadunk 40 ml petrol-étert (40–60), és a keverést további 3 órán keresztül folytatjuk szobahőmérsékleten. A keletkező csapadékot leszívjuk és petroléterrel (40–60) mossuk. 4,1 g kívánt terméket kapunk, amelynek olvadáspontja 178–180 °C. Hasonlóképpen eljárva, azonban néhány esetben el-hagyva a petroléter beadagolását, állítottuk elő az alábbi vegyületeket:
- 15 1-(4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil)-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin, olvadáspont: 175–176 °C;
- 20 1-[4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(2-ciano-etil)-2-pirazolin, olvadáspont: 183–186 °C;
- 25 1-[4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolin, olvadáspont: 175–177 °C;
- 30 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-diano-propil)-2-pirazolin, olvadáspont: 155–160 °C;
- 35 1-[4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-[2-(etil-tio)-etil]-2-pirazolin, olvadáspont: 108–114 °C;
- 40 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-[2-(etil-tio)-etil]-2-pirazolin, olvadáspont: 103–108 °C;
- 45 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(2-metoxi-etil)-2-pirazolin, olvadáspont: 119–121 °C;
- 50 1-[4-(trifluor-metil-tio)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolin, olvadáspont: 183–185 °C;
- 55 1-[4-(trifluor-metil-tio)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(2-metoxi-etil)-2-pirazolin, olvadáspont: 178–181 °C;
- 60 1-[4-(trifluor-metil-szulfonil)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin, olvadáspont: 183–185 °C;
- 65 1-[4-(trifluor-metil-tio)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(2-metoxi-etil)-2-pirazolin, olvadáspont: 154–156 °C;
- 1-[4-(1,1,2-trifluor-2-klór-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin, olvadáspont: 149–152 °C;
- 1-[4-(1,1,2-trifluor-2-klór-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin, olvadáspont: 162 °C;

- 1-[3-klór-4-(1,1,2-trifluor-2-klór-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolin, olvadáspont: 170 °C;
 1-[4-(1,1,2-trifluor-2-klór-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolin, olvadáspont: 171 °C;
 1-[3-klór-4-(1,1,2-trifluor-2-klór-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolin, olvadáspont: 77 °C és
 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(4-klór-fenil)-2-pirazolin, olvadáspont: 159 °C.

II. példa

A találmány szerinti készítmények előállítását az alábbi példákkal szemléltetjük.

- a) Vízrel elegyedő folyadékkal készített oldat előállítása

10 g hatóanyagot feloldunk 10 ml izoforon és körülbelül 70 ml dimetil-formamid elegyében, majd hozzáadunk 10 g poli(oxi-etilén)-glikol-ricinil-éter emulgeátort. Hasonló oldatokat állíthatunk elő N-metil-pirrolidonnak, dimetil-formamidnak, valamint N-metil-pirrolidon és izoforon elegyének az alkalmazásával.

- b) Szerves oldószerrel készített oldat előállítása

200 mg hatóanyagot 1,6 g nonil-fenol-poli(oxi-jelenlétében feloldunk 1000 ml acetonban. Az így keletkező oldatot vízbe öntve permetező folyadékot kapunk.

- c) Emulgeálható koncentrátum előállítása

10 g hatóanyagot feloldunk 15 ml izoforon és 70 ml xilol elegyében. Ehhez az oldathoz emulgeátorként hozzáadunk 5 g, poli(oxi-etilén)-szorbitán-észterből és alkil-benzol-szulfonátból készített elegyet.

- d) Nedvesíthető por előállítása

25 g hatóanyagot 2 g nátrium-butyl-naftalinszulfonát és 5 g ligninszulfonát jelenlétében összekeverünk 68 g kaolinnal.

- e) Szuszpenziós koncentrátum előállítása

10 g hatóanyag, 2 g ligninszulfonát és 0,8 g nátrium-alkil-szulfát keverékét vízzel 100 ml-re egészítjük ki.

- f) Granulátum előállítása

7,5 g hatóanyagot, 5 g szulfitszennylúgot és 87 g őrlött dolomitot összekeverünk, majd a keveréket granuláljuk.

III. példa

Készítményeket állítunk elő oly módon, hogy a különböző hatóanyagok 10 g-os mennyiségét 2 g ligninszulfonát és 0,8 g nátrium-alkil-szulfát jelenlétében 100 ml vízben

szuszpendáljuk, majd az ebből hígítással előállított különböző koncentrációjú készítményekkel fiatal, körülbelül 15 cm magas kelbimbó növényeket permetezzünk be. A növényeket megszáradásuk után átlátszó műanyag hengerekbe helyezzük, majd megfertőztük 5 darab *Pieris brassicae* lárvával. Ezután a hengereket fátyolszövetrel befedjük és állni hagyjuk egymást követő világos-sötét ciklusokat alkalmazva, ahol a világos periódusok 18 órán át és a sötét periódusok 6 órán át tartottak; a világos periódusban a hőmérséklet 24 °C és a relatív páratartalom 70 %, a sötét periódusban pedig 19 °C és 80–90 % volt. 5 nap múlva meghatároztuk a lárvák pusztulási fokát. Minden kísérletet háromszor végeztünk. A kísérletek eredményeit az alábbi I. táblázatban adjuk meg.

A hatóanyagokat a leírásban már alkalmazott számokkal jelöltük.

I. táblázat

Pieris brassicae lárvákkal szembeni inszekticid hatás

Hatóanyag	Hatóanyag-koncentráció (mg/l)	Pusztulási %
1-(4-(trifluor-metoxi-fenil-karbamoil)-3-(4-klór-fenil)-2-pirazolin (ismert)	30 3 0,3	90–100 90–100 90–100
(1)	30 3 0,3	90–100 90–100 90–100
(2)	30 3 0,3	90–100 90–100 90–100
(3)	30 3 0,3	90–100 90–100 90–100
(4)	30 3 0,3	90–100 90–100 90–100
(5)	30 3 0,3	90–100 90–100 90–100
(6)	30 3 0,3	90–100 90–100 50–90
(7)	30 3 0,3	90–100 90–100 90–100
(8)	30 3 0,3	90–100 90–100 90–100

I. táblázat folytatása

II. táblázat

Hatóanyag	Hatóanyag-koncentráció (mg/l)	Pusztulási %	5	Leptinotarsa decemlineata lárvákkal szembeni inszekticid hatás		
(9)	30 3 0,3	90-100 90-100 50- 90		Hatóanyag	Hatóanyag-koncentráció (mg/l)	Pusztulási %
(10)	30 3 0,3	90-100 90-100 90-100	10	(1)	3 1 0,3	90-100 90-100 90-100
(11)	30 3 0,3	90-100 90-100 0- 50	15	(2)	3 1 0,3	90-100 90-100 90-100
(12)	30 3 0,3	90-100 90-100 0- 50	20	(3)	3 1 0,3	90-100 90-100 90-100
(13)	30 3 0,3	90-100 90-100 50- 90	25	(4)	3 1 0,3 0,1	90-100 90-100 90-100 90-100
(14)	30 3 0,3	90-100 90-100 0- 50	30	(5)	3 1 0,3 0,1	90-100 90-100 90-100 50- 90
(15)	30 3 0,3	90-100 90-100 0- 50	35	(6)	3 1 0,3	90-100 90-100 90-100
(16)	30 3 0,3	90-100 90-100 0- 50	40	(7)	3 1 0,3	90-100 90-100 90-100
(17)	30 3 0,3	90-100 90-100 0- 50	45	(8)	3 1 0,3	90-100 90-100 50- 90
(18)	30 3 0,3	90-100 90-100 0- 50	50	(9)	3 1 0,3	90-100 90-100 50- 90
(19)	30 3 0,3	90-100 90-100 0- 50	55	(10)	3 1 0,3	90-100 90-100 50- 90
IV. példa				(11)	3 1 0,3	90-100 90-100 50- 90
Körülbelül 15 cm magas, fiatal burgonyanövényeket bepermeteztünk különböző koncentrációjú, a III. példa szerinti módon készített készítményekkel. A növények fölé megszáradásuk után átlátszó műanyag hengereket helyeztünk. Ezután a növényeket megfertőztük 10-10 Leptinotarsa decemlineata lárvával, és a II. példa szerinti módon állni hagytuk. 5 nap múlva meghatároztuk a lárvák pusztulási fokát. A kísérlet eredményeit az alábbi II. táblázatban adjuk meg.				(12)	3 1 0,3	50- 90 50- 90 50- 90
A hatóanyagokat a leírásban már alkalmazott számokkal jelöltük.				(13)	3 1	90-100 90-100

II. táblázat folytatása

Hatóanyag	Hatóanyag-koncentráció (mg/l)	Pusztulási %	
(14)	3 1 0,3	90–100 90–100 90–100	5
(15)	3 1 1 0,3	90–110 90–100 90–100 90–100	10
(16)	3 1 0,3 0,1	90–100 90–100 50–90 0–50	15
(17)	3 1 0,3 0,1	90–100 90–100 50–90 0–50	20
(18)	3 1 0,3	90–100 90–100 90–100	25
(19)	3 1	90–100 0–50	30
Szabadalmi igénypontok			35
1. Inszekticid készítmény, <i>azzal jellemezve</i> , hogy hatóanyagként 2–40 tömeg%-ban (I) általános képletű pirazolinszármazékot tartalmaz – a képletben			40
R ₁ jelentése fenilcsoport, klóratommal helyettesített fenilcsoport vagy 1–6 szénatomos alkilcsoport, amely cianocsoporttal, 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal vagy 1–4 szénatomos alkil-tio-csoporttal helyettesített,			45
R ₂ jelentése 1–6 szénatomos halogén-alkoxi-, halogén-alkil-tio- vagy halogén-alkil-szulfonil-csoport,			
X jelentése halogénatom és			
Y hidrogénatomot vagy halogénatomot képvisel –			

egy vagy több folyékony vagy szilárd közömbös hordozóanyaggal, hígítószerrel, előnyösen szerves oldószerrel – így acetonnal, dimetil-formamiddal, izofoforonnal, N-metil-pirrolidonnal és/vagy xilollal – vagy vízzel vagy ásványi anyaggal – így kaolinnal – és adott esetben segédanyaggal, előnyösen alkil-aril-szulfonáttal és/vagy lignin-szulfonáttal együtt.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként (Ia) általános képletű pirazolin-származékot tartalmaz, ahol a képletben

R₁ fenilcsoportot, klóratommal helyettesített fenilcsoportot vagy 1–6 szénatomos ciano-alkil-csoportot jelent és

R₂ 1–6 szénatomos halogén-alkoxi- vagy halogén-alkil-tio-csoportot képvisel.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 1-[4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolint tartalmaz.

4. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolint tartalmaz.

5. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 1-[4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(2-ciano-etil)-2-pirazolint tartalmaz.

6. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 1-[4-(1,1,2,2-tetrafluor-etoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolint tartalmaz.

7. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 1-[4-(trifluor-metoxi)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolint tartalmaz.

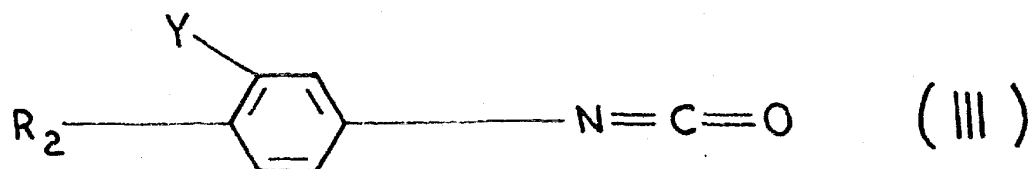
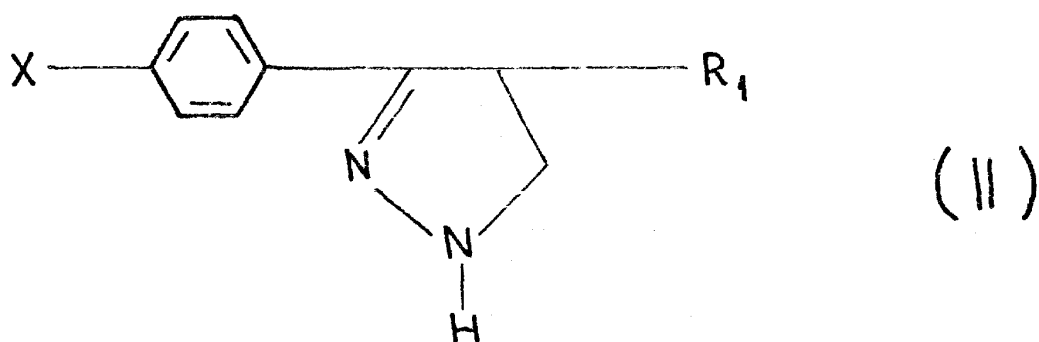
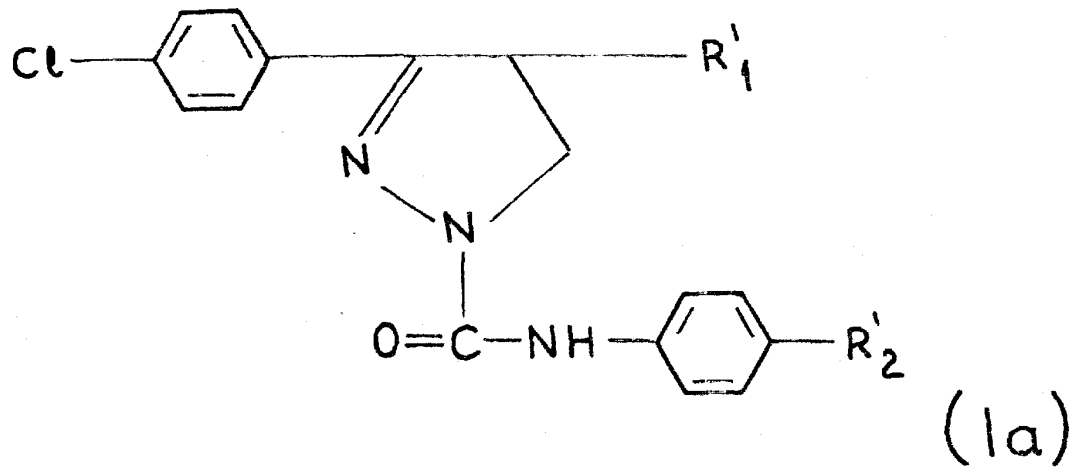
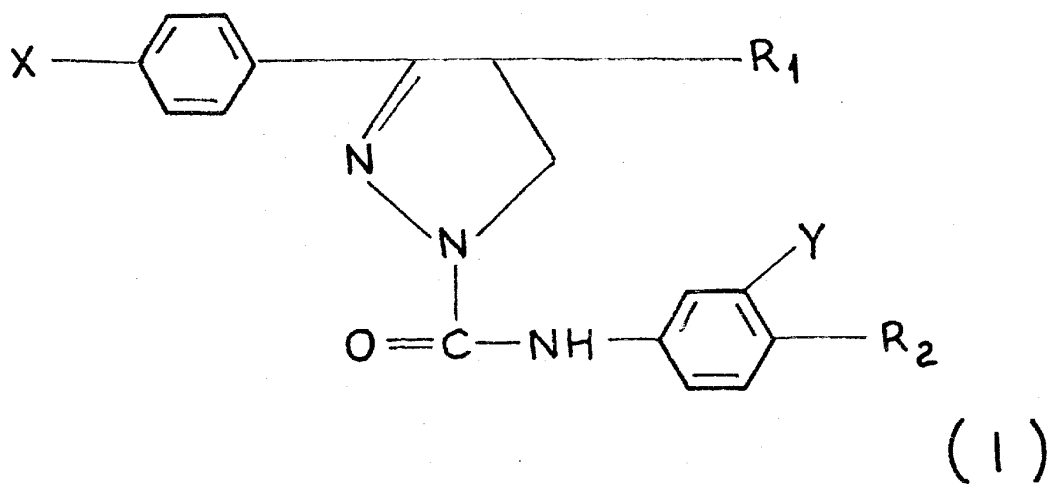
8. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 1-[4-(trifluor-metil-tio)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-(3-ciano-propil)-2-pirazolint tartalmaz.

9. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 1-[4-(trifluor-metil-tio)-fenil-karbamoil]-3-(4-klór-fenil)-4-fenil-2-pirazolint tartalmaz.

10. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben R₁, R₂, X és Y az 1. igénypontban megadott jelentésű –, *azzal jellemezve*, hogy valamely (II) általános képletű pirazolint – a képletben R₁ és X az 1. igénypontban megadott jelentésű – egy (III) általános képletű izocianáttal reagáltatunk, amelynek képletében R₂ és Y az 1. igénypontban megadott jelentésű.

1 db ábra

NSZO₄: A 01 N 43/56;
C 07 D 231/06



Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Megjelent: a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

COPYLUX Nyomdaipari és Szaporító Kiszervezet