

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

271 471

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl. ⁵

A 01 N 43/54

C 07 D 239/48

(21) PV 3075-87.D

(22) Přihlášeno 30 04 87

(30) Právo přednosti od 30 04 86 CH (1772/86-6)

(40) Zveřejněno 12 02 90

(45) Vydáno 19 08 91

(72) Autor vynálezu KRISTINSSON HAUKUR dr., BASILEJ

KRISTIANSEN ODD dr., MÖHLIN

(CH)

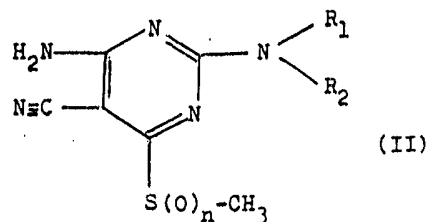
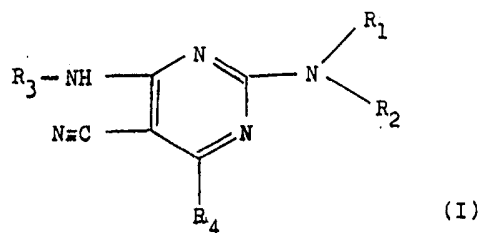
(73) Majitel patentu

CIBA-GEIGY AG, BASILEJ

(CH)

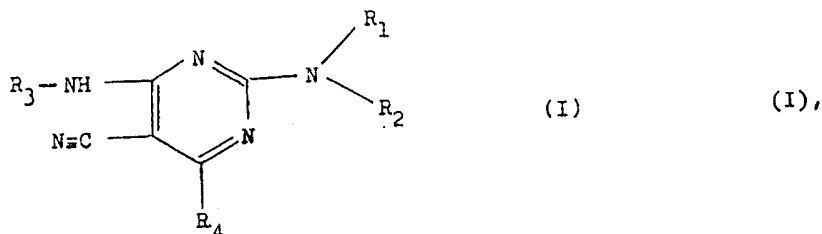
(54) Insekticidní a akaracidní prostředek
a způsob výroby účinných látek

(57) Prostředek obsahuje jako účinnou složku alespoň jednu sloučeninu vzorce I, ve kterém R_1 znamená vodík, C_1-16 -alkyl, C_2-C_6 -alkenyl nebo C_2-C_6 -alkinyl, R_2 znamená vodík, C_1-C_{10} -alkyl nebo C_3-C_6 -cykloalkyl nebo R_1 a R_2 znamenají společně skupinu $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ nebo $-(CH_2)_5-$, R_3 znamená vodík nebo $-CO-R_5$, R_4 znamená $-NH_2$, $-NH-CO-R_5$ nebo $-N=CH-N(R_8)(R_9)$, R_5 znamená C_1-C_{12} -alkyl nebo CF_3 a R_8 a R_9 znamenají nezávisle na sobě C_1-C_6 -alkyl, nebo súl takové sloučeniny. Sloučeniny vzorce I se připravují reakcí sloučeniny vzorce II s amoniakem, načež vzniklá sloučenina, ve které R_3 znamená H a R_4 $-NH_2$, popřípadě převede působením sloučeniny zavádající skupinu $-CO-R_5$ nebo/a $-CH=N(R_8)(R_9)$ na sloučeninu vzorce I, ve které R_3 znamená $-CO-R_5$ nebo/a R_4 znamená $-NH-CO-R_5$ nebo $-N=CH-N(R_8)(R_9)$, přičemž R_5 , R_8 a R_9 mají shora uvedené významy, a n ve sloučenině vzorce II znamená číslo 0, 1 nebo 2, a získaná sloučenina vzorce I se popřípadě převede na súl.



Předložený vynález se týká insekticidního a akaricidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku nové substituované 2,4-diamino-5-kyanpyrimidiny nebo jejich soli. Dále se předložený vynález týká způsobu výroby těchto nových substituovaných 2,4-diamino-5-kyanpyrimidinů, jakož i jejich soli.

Bylo zjištěno, že nové substituované 2,4-diamino-5-kyanpyrimidiny obecného vzorce I



ve kterém

- R_1 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alkinylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku,
- R_2 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo
- R_1 a R_2 znamenají společně skupinu $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ nebo $-(CH_2)_5-$,
- R_3 znamená atom vodíku nebo skupinu $-CO-R_5$,
- R_4 znamená skupinu $-NH_2$, $-NH-CO-R_5$ nebo $-N=CH-N(R_8)(R_9)$,
- R_5 znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku nebo trifluormethylovou skupinu a
- R_8 a R_9 znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

jakož i jejich soli se mohou používat k potírání škůdců a ektoparazitů jako účinné složky insekticidních a akaricidních prostředků.

Vzhledem k výhodnému účinku jsou výhodné takové sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

- R_1 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- R_2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo
- R_1 a R_2 znamenají společně skupinu $-(CH_2)_4-$ nebo skupinu $-(CH_2)_5-$,
- R_3 znamená atom vodíku,
- R_4 znamená skupinu $-NH_2$ nebo $-NH-CO-R_5$ a
- R_5 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo trifluormethylovou skupinu,

jakož i soli takových sloučenin,

a dále takové sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

- R_1 znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,
- R_2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo cyklopropylovou skupinu,
- R_3 znamená atom vodíku,
- R_4 znamená skupinu $-NH_2$ nebo skupinu $-NH-CO-R_5$, a

R_5 znamená alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

jakož i soli těchto sloučenin.

Vzhledem k vysoké insekticidní a akaricidní účinnosti nutno zejména zdůraznit sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R_1 znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

R_2 znamená cyklopropylovou skupinu,

R_3 znamená atom vodíku a

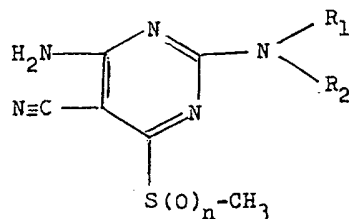
R_4 znamená skupinu $-NH_2$ nebo skupinu $-NH-CO-C_2H_5$,

jakož i soli těchto sloučenin.

Solemi sloučenin obecného vzorce I se rozumí fyziologicky nezávadné adiční soli anorganických a organických kyselin. Jako příklady anorganických kyselin lze uvést chlorovodíkovou kyselinu, bromovodíkovou kyselinu, jodovodíkovou kyselinu, sírovou kyselinu, fosforečnou kyselinu, fosforitou kyselinu, dusičnou kyselinu. Jako příklady organických kyselin lze uvést trifluoroctovou kyselinu, trichloroctovou kyselinu, mravenčí kyselinu, šťavelovou kyselinu, jantarovou kyselinu, maleinovou kyselinu, mléčnou kyselinu, glykolovou kyselinu, akonitovou kyselinu, citronovou kyselinu, benzoovou kyselinu, benzensulfonovou kyselinu a methansulfonovou kyselinu.

Předmětem předloženého vynálezu je insekticidní a akaricidní prostředek, který spočívá v tom, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden substituovaný 2,4-diamino-5-kyanpyrimidin shora uvedeného a definovaného obecného vzorce I nebo jeho sůl.

Předmětem předloženého vynálezu je dále způsob výroby nových substituovaných 2,4-diamino-5-kyanpyrimidinů shora uvedeného a definovaného vzorce I, jakož i soli těchto sloučenin, který spočívá v tom, že se na sloučeninu obecného vzorce II



(II)

(II),

ve kterém

n znamená číslo 0, 1 nebo 2 a

R_1 a R_2 mají shora uvedený význam,

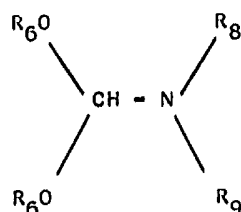
působí amoniakem, načež se vzniklá sloučenina vzorce I, ve kterém R_3 znamená atom vodíku a R_4 znamená skupinu $-NH_2$, popřípadě nechá reagovat se sloučeninou zavádějící skupinu $-CO-R_5$ nebo/a skupinu $=CH-N(R_8)(R_9)$, za vzniku sloučeniny vzorce I, ve kterém R_3 znamená skupinu $-CO-R_5$ nebo/a R_4 znamená skupinu $-NH-CO-R_5$ nebo $-N=CH-N(R_8)(R_9)$, přičemž R_5 , R_8 a R_9 mají shora uvedený význam, a získaná sloučenina vzorce I se popřípadě převede na sůl.

Při postupu podle vynálezu, kdy n ve sloučenině obecného vzorce II znamená číslo 2, se reakce sulfonylderivátu obecného vzorce II s amoniakem provádí obecně při teplotě od asi 10 do 100 °C v organických rozpouštědlech, jako například v acetonitrilu, tetrahydrofuranu, dioxanu nebo ve směsích takových rozpouštědel a vody. Použije-li se při postupu podle vynálezu jako výchozí látky methylthioderivátů, tj. sloučenin obecného vzorce II,

ve kterém $n = 0$, pak se tato sloučenina uvádí v reakci s amoniakem výhodně v autoklávu za zvýšeného tlaku, a to při teplotě 100 až 170 °C, většinou při teplotě asi 160 °C.

Zmíněná přeměna sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R_4 znamená skupinu $-NH_2$, na sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R_4 má některý z významů definovaných pro sloučeniny obecného vzorce I, se může provádět reakcí aminoskupiny nacházející v poloze 6 pyrimidinového kruhu s odpovídajícími o sobě známými reakčními složkami. Tak lze například nechat reagovat 6-aminopyrimidin vzorce I se sloučeninami $Hal-CO-R_5$ za vzniku sloučenin obecného vzorce I, které obsahují v poloze 6 skupinu $-NH-CO-R_5$, přičemž Hal znamená atom halogenu, výhodně atom chloru.

Jestliže se má připravovat sloučenina obecného vzorce I, ve kterém R_4 znamená skupinu $-N=CH-N(R_8)(R_9)$, pak se nechá reagovat aminoskupina v poloze 6 například s acetalem obecného vzorce



přičemž

R_6 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

R_8 a R_9 mají shora uvedené významy.

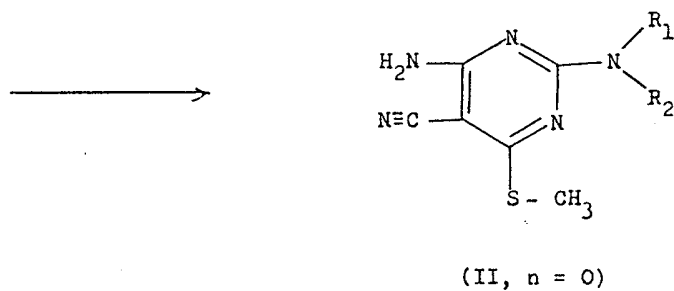
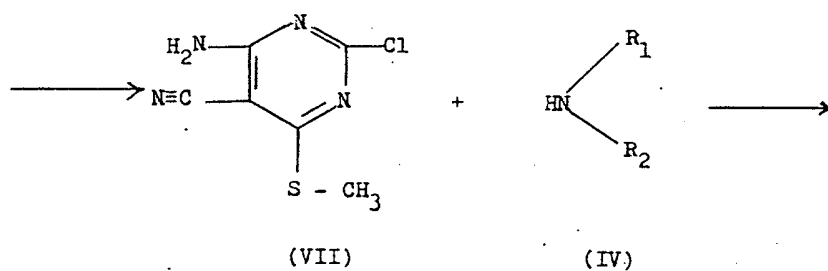
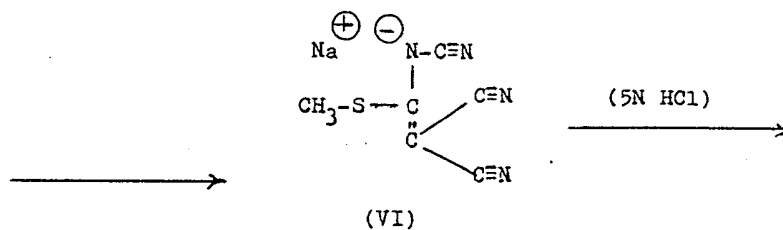
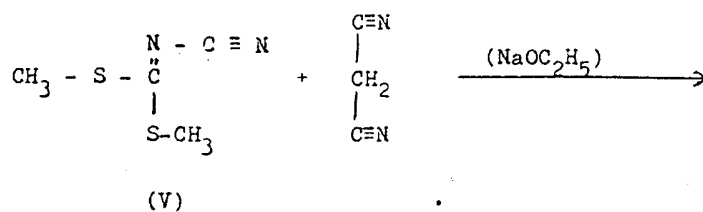
Analogickým způsobem a za použití odpovídajících reakčních složek lze z 4-aminopyrimidinů obecného vzorce I, ve kterém R_3 znamená atom vodíku, vyrobit sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R_3 znamená skupinu $-CO-R_5$.

Shora popisované acylace se provádějí při atmosférickém tlaku v inertních rozpouštědlech nebo ředidlech v přítomnosti báze při teplotách od 0 do 120 °C, výhodně při teplotách 40 až 80 °C. Jako rozpouštědla a ředidla přicházejí v úvahu například: alkany, jako n-pentan, jakož i jeho homology včetně isomerů až po n-heptadekan; ethery, jako diethylether, dipropylether, dibutylether, dimethoxyethan, dioxan nebo tetrahydrofuran; chlorované uhlovodíky, jako chloroform, methylenchlorid, tetrachlormethan nebo chlorbenzen; aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen nebo xyleny. Kromě toho se mohou používat při uvedeném postupu další inertní rozpouštědla nebo ředidla. Jako báze, které se popřípadě používají při těchto reakcích, přicházejí v úvahu například alkylaminy, jako triethylamin nebo diisopropylethylamin, jakož i dále pyridin nebo N-methylpyrrolidon.

Výchozí sloučeniny obecného vzorce II jsou novými sloučeninami a jejich příprava tvoří rovněž součást předloženého vynálezu, zejména také proto, že tyto sloučeniny mají také dobré insekticidní vlastnosti.

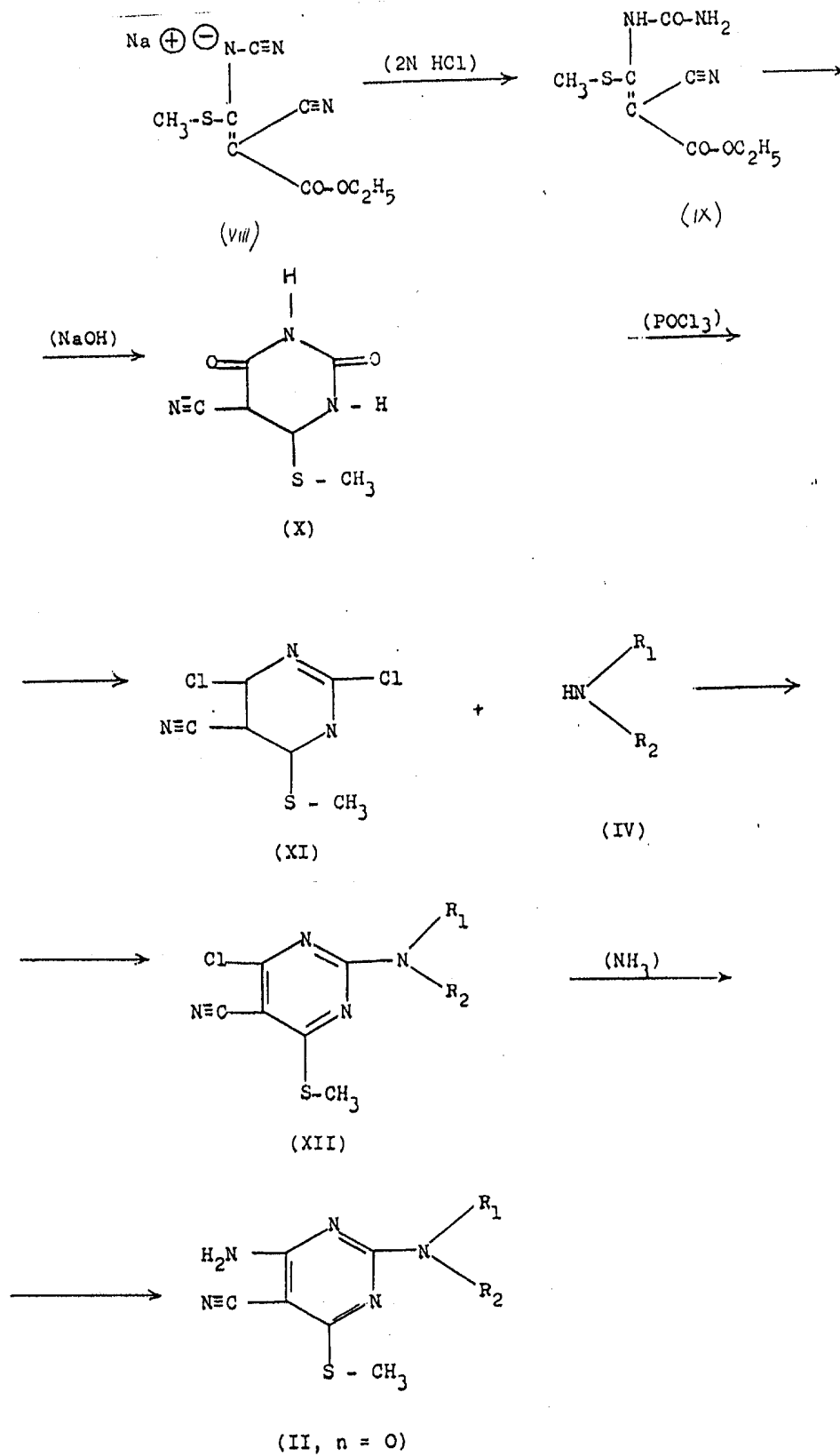
Sloučeniny obecného vzorce II se mohou připravovat následujícím způsobem:

- a) Podle této varianty lze ke sloučeninám obecného vzorce II, ve kterém $n = 0$, dospět například dále schematicky znázorněným způsobem:



Dimethylester N-kyandithiokarboximidové kyseliny vzorce V, který se používá při shora uvedeném postupu jako výchozí látka, a sůl vzorce VI, která vzniká reakcí s nitrilem malonové kyseliny, jsou známými sloučeninami (srov. Rec. Trav. Ch. 90/1971, 463; J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1974, 350). Ze soli vzorce VI lze cyklizací s 5N roztokem chlorovodíkové kyseliny a následující reakcí vzniklého pyrimidinu vzorce VII s odpovídajícím aminem vzorce IV získat sloučeninu obecného vzorce II, ve kterém $n = 0$.

b) Dále je možné sloučeniny obecného vzorce II, ve kterém n znamená nulu, získat následujícím způsobem:



Sodná sůl vzorce VIII, močovina vzorce IX, jakož i uracil vzorce X, uvedené ve shora naznačeném schématu, jsou známými sloučeninami (srov. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1974, 350; Helv. Chim. Act. 1985, 1155). Nové substituované pyrimidiny vzorců XI a XII se vyrábějí o sobě známým způsobem. Reakcí sloučeniny vzorce XII s amoniakem se získá sloučenina vzorce II, ve kterém $n = 0$.

- c) Výchozí látky obecného vzorce II, ve kterém $n = 1$, nebo 2, se mohou připravovat o sobě známým způsobem oxidací sloučenin obecného vzorce II, ve kterém $n = 0$ (srov. "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Vol. 16: Pyrimidines, Intersc. Publ. Inc., N.Y. 1959).

Pesticidně, zejména insekticidně účinné 2,4,6-triamino-5-nitropyrimidiny, jejichž aminoskupiny mohou být popřípadě substituovány, jsou již známé z evropské patentové přihlášky 0084 758. Ve srovnání s těmito známými sloučeninami se účinné látky obecného vzorce I, jakož i pesticidně účinné výchozí sloučeniny obecného vzorce II podle tohoto vynálezu strukturně odlišují v podstatě přítomností kyanoskupiny v poloze 5.

S překvapením bylo nyní zjištěno, že sloučeniny obecného vzorce I, jakož i jejich soli, mají při dobré snášenlivosti kulturními rostlinami a při nepatrné toxicitě vůči teplokrevným vynikající účinnost jakožto insekticidní a akaricidní prostředky. Uvedené sloučeniny jsou vhodné především k potírání hmyzu a zástupců řádu roztočů (Acarina), napadajících rostliny a zvířata.

Zvláště pak se sloučeniny obecného vzorce I hodí k potírání hmyzu následujících řádů: Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera, Heteroptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphonaptera, Mallophaga, Thysanura, Isoptera, Psocoptera a Hymenoptera, jakož i k potírání zástupců řádu roztočů (Acarina) čeledí: Ixodidae, Argasidae, Tetranychidae a Dermanyssidae.

Vedle jejich účinků vůči mouchám, jako například mouše domácí (Musca domestica) a larvám komárů se mohou účinné látky podle tohoto vynálezu používat také k potírání žravého hmyzu napadajícího rostliny v kulturách okrasných rostlin a užitkových rostlin, zejména v kulturách bavlníku (například proti Spodoptera littoralis a Heliothis virescens), jakož i v kulturách ovocných stromů a v kulturách zeleniny (například proti přelivce (Plutella xylostella), Laspeyresia pomonella, mandelince bramborové (Leptinotarsa decemlineata) a Epilachna varivestis).

Sloučeniny vzorce I podle tohoto vynálezu mají také dobrou účinnost vůči škůdcům rýže. Sloučeniny vzorce I se dále vyznačují výrazným larvicidním účinkem proti hmyzu, zejména proti larvám žravého škodlivého hmyzu. Jsou-li účinné sloučeniny podle vynálezu přijímány s potravou dospělými stádii hmyzu, pak je možno v mnohých případech, zejména u brouků (Coleoptera), jako například v případě druhu Anthonomus grandis, zjisti snížené kladení vajíček nebo/a snížené množství líhnutí.

Účinné látky obecných vzorců I a II se mohou kromě toho používat s velmi dobrými výsledky k potírání ektoparasitů, jako bzučivky (Lucilia sericata), domácích a užitkových zvířat, například ošetřováním zvířat, stájí a pastvin.

Při ošetřování pasoucích se zvířat účinnými látkami podle vynálezu, například pomocí koupelí pro dobytek, poléváním nebo postřikem, bylo překvapivě adhezním účinkem účinných látek dosaženo dlouhodobého toxického účinku vůči ektoparasitům, jako například vůči škodlivým druhům dvoukřídlých (Diptera), na kůži a srsti zvířat. Lze také zamezit předčasnému vymytí nebo odplavení účinných látek aplikovaných na povrchu užitkových zvířat odtékající dešťovou vodou.

Zvláštní výhodou účinných sloučenin podle vynálezu je možnost perorální aplikace těchto sloučenin užitkovým zvířatům. Při tomto způsobu aplikace rozvíjejí účinné látky svou trvalou a dlouhodobou insekticidní účinnost především ve fekálních vylučovaných z trávicího traktu. Tím lze zabránit napadení škodlivým hmyzem, zejména dvoukřídlými

(Diptera), již před výskytem škůdců v okolí zvířat, jako stájí, obor a pastvin, protože larvy dvoukřídlých, které se líhnou z nakladených vajíček, okamžitě usmrcují. Při tomto speciálním použití má zvláštní význam skutečnost, že uvedené sloučeniny se na základě svých strukturních vlastností chovají vůči teplokrevným fyziologicky indiferentně. Tato metoda záměrného potírání proliferace hmyzu je podstatně účinnější a současně ekonomičtější než obvyklé desinfekce stájí a obor, prováděné na velkých plochách.

Dobrý pesticidní účinek sloučenin obecných vzorců I a II podle vynálezu odpovídá mortalitě alespoň 50 až 60 % zmíněných škůdců.

Účinnost sloučenin podle vynálezu popřípadě prostředků, které tyto sloučeniny obsahují, se dá podstatně rozšířit a přizpůsobit daným podmínkám přidavkem dalších insekticidů nebo/a akaricidů. Jako přísady přicházejí v úvahu například zástupci následujících skupin účinných látek: organických sloučenin fosforu, nitrofenolů a jejich derivátů, formamidů, močovin, karbamátů, pyrethroidů, chlorovaných uhlovodíků a přípravků *Bacillus thuringiensis*.

Sloučeniny podle vynálezu se používají v nezměněném stavu nebo výhodně společně s pomocnými látkami obvyklými při přípravě takovýchto prostředků a mohou se známým způsobem zpracovávat tudíž například na emulzní koncentráty, přímo rozstřikovatelné roztoky nebo roztoky určené k dalšímu ředění, zředěné emulze, smáčitelné prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty, rovněž enkapsulované například v polymerních látkách. Způsoby aplikace, jako postřik, zamlžování, poprašování, posyp nebo zalévání, se stejně jako druh prostředku volí v souladu s požadovanými cíli a danými poměry.

Prostředky, přípravky a aplikační formy, které obsahují účinnou látku vzorce I nebo II, popřípadě kombinaci těchto účinných látek s dalšími insekticidy nebo akaricidy, a popřípadě pevné nebo kapalně přísady, se vyrábějí o sobě známým způsobem, například důkladným smísením nebo/a rozemletím účinných látek s plnidly, jako například s rozpouštědly, pevnými nosnými látkami, a popřípadě povrchově aktivními sloučeninami (tensidy).

Jako rozpouštědla mohou přicházet v úvahu aromatické uhlovodíky, výhodně frakce s 8 až 12 atomy uhlíku, jako například směsi xylenu nebo substituované naftaleny, estery ftalové kyseliny, jako dibutylftalát nebo dooktylftalát, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan, parafinické uhlovodíky, alkoholy a glykoly, jakož i jejich estery a ethery, jako ethanol, ethylenglykol, ethylenglykolmonomethyl nebo -ethylether, ketony, jako cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylsulfoxid nebo dimethylformamid, jakož i popřípadě epoxidované rostlinné oleje, jako epoxidovaný kokosový olej nebo sojový olej, nebo voda.

Jako pevné nosné látky, například pro popraše a dispergovatelné prášky, se používají zpravidla přírodní kamenné moučky, jako vápenec, mastek, kaolin, montmorillonit nebo attapulgit. Ke zlepšení fyzikálních vlastností se mohou přidávat také vysoce disperzní kyseliny křemičité nebo vysoce disperzní savé polymery. Jako zrněné, adsorptivní nosiče granulátů přicházejí v úvahu pórnaté typy, jako například pemza, cihlová drť, sepiolit nebo bentanit, a jako nesorptivní nosné materiály například vápenec nebo písek. Kromě toho se může používat celá řada granulovaných materiálů anorganického nebo organického původu, jako zejména dolomit nebo rozmělněné zbytky rostlin.

Jako povrchově aktivní sloučeniny přicházejí v úvahu vždy zpracovávané účinné látky podle druhu nebo kombinace těchto účinných látek s jinými insekticidy nebo akaricidy neionogenní, kationaktivní nebo/a anionaktivní tensidy s dobrými emulgačními, dispergačními a smáčecími vlastnostmi. Tensidy se rozumějí také směsi tensidů.

Vhodnými anionickými tensidy mohou být jak tzv. ve vodě rozpustná mýdla tak i ve vodě rozpustné syntetické povrchově aktivní sloučeniny.

Jako mýdla jsou vhodné soli vyšších mastných kyselin (s 10 až 22 atomy uhlíku) s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo popřípadě substituované amoniové soli, jako například sodné nebo draselné soli olejové nebo stearové kyseliny, nebo směsi při-

rodních mastných kyselin, které se získávají například z kokosového oleje nebo z talového oleje. Uvést nutno také jakožto tensidy soli mastných kyselin s methyltaurinem, jakož i modifikované a nemodifikované fosfolipidy.

Častěji se však používá tzv. syntetických tensidů, zejména mastných sulfonátů, mastných sulfátů, sulfonovaných derivátů benzimidazolu nebo alkylarylsulfonátů.

Mastné sulfonáty nebo mastné sulfáty se zpravidla vyskytují ve formě solí s alkalickými kovy, ve formě solí s kovy alkalických zemin ve formě popřípadě substituovaných amoniových solí a obsahují obecně alkylovou skupinu s 8 až 22 atomy uhlíku, přičemž alkylová skupina zahrnuje také alkylovou část acylových skupin, jako je například sodná nebo vápenatá sůl ligninsulfonové kyseliny, esteru dodecylsírové kyseliny nebo směsi sulfatovaných mastných alkoholů vyrobené z přírodních mastných kyselin. Sem náleží také soli esterů sírové kyseliny a sulfonových kyselin aduktů mastného alkoholu s ethylenoxidem.

Sulfonované deriváty benzimidazolu obsahují výhodně 2 sulfo skupiny a zbytek mastné kyseliny s asi 8 až 22 atomy uhlíku. Alkylarylsulfonáty jsou představovány například sodnými, vápenatými nebo triethanolaminovými solemi dodecylbenzensulfonové kyseliny, dibutyl-naftalensulfonové kyseliny nebo kondenzačního produktu naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem. V úvahu přicházejí dále také odpovídající fosfáty, jako například soli esteru fosforečné kyseliny aduktů p-nonylfenolu se 4 až 14 mol ethylenoxidu.

Jako neionogenní tensidy přicházejí v úvahu především deriváty polyglykoletherů alifatických nebo cykloalifatických alkoholů, nasycených nebo nenasycených mastných kyselin a alkylfenolů, které mohou obsahovat 3 až 30 glykoletherových skupin s 8 až 20 atomů uhlíku v (alifatickém) uhlovodíkovém zbytku a 6 až 18 atomů uhlíku v alkylovém zbytku alkylfenolů.

Dalšími vhodnými neionogenními tensidy jsou ve vodě rozpustné adukty polyethylenoxidu s polypropylenglykolem, ethylendiaminopolypropylenglykolem a alkylpolypropylenglykolem s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém řetězci, které obsahují 20 až 250 ethylenglykoletherových skupin a 10 až 200 propylenglykoletherových skupin. Uvedené sloučeniny obsahují obvykle na jednu propylenglykoletherovou jednotku 1 až 5 ethylenglykoletherových jednotek.

Jako příklady neionogenních tensidů lze uvést nonylfenolpolyethoxyethanol, polyglykolethery ricinového oleje, adukty polypropylenu s polyethylenoxidem, tributylfenoxypolyethoxyethanol, polyethylenglykol a oktylfenoxypolyethoxyethanol. Dále přicházejí v úvahu také estery polyethoxyethylensorbitanu s mastnými kyselinami, jako polyethoxyethylensorbitantrioléat.

U těchto kationických tensidů se jedná především o kvarterní amoniové soli, které obsahují jako substituenty na atomu dusíku alespoň jednu alkylovou skupinu s 8 až 22 atomy uhlíku a jako další substituenty obsahují nižší, popřípadě halogenované alkyl-, benzyl- nebo nižší hydroxyalkylové skupiny. Soli se vyskytují výhodně ve formě halogenidů, methylsulfátů nebo ethylsulfátů, například jako stearyltrimethylamoniumchlorid nebo benzyl-di-(2-chlorethyl)-ethylamoniumbromid.

Tensidy upotřebitelné při přípravě takovýchto prostředků se popisují kromě jiného v následujících publikacích:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979; Dr. Helmut Stache "Tensid Taschenbuch". Carl Hanser Verlag München/Wien 1981.

Pesticidní prostředky obsahují zpravidla 0,1 až 99 %, zejména 0,1 až 95 %, účinné látky podle vynálezu nebo kombinací těchto účinných látek s jinými insekticidy nebo akaricidy, 1 až 99,9 % pevné nebo kapalné přísady a 0 až 25 %, zejména 0,1 až 20 %, tensidu.

Zatímco jako tržní zboží jsou výhodné spíše koncentrované prostředky, používá konečný spotřebitel zpravidla zředěných přípravků, které obsahují podstatně nižší koncentrace účinných látek.

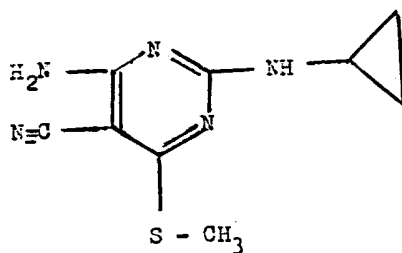
Prostředky mohou obsahovat také další přísady, jako stabilizátory, prostředky proti pěnění, regulátory viskozity, pojidla, adheziva jakož i hnojiva nebo další účinné látky k dosažení speciálních účinků.

Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek a meziproduktů:

P ř í k l a d 1

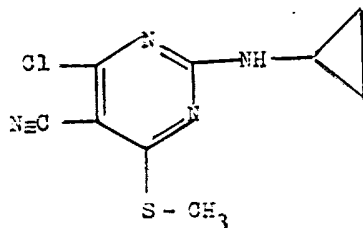
a) Výroba výchozí látky, tj. 2-cyklopropylamino-4-amino-5-kyan-6-methylthiopyrimidinu

- i) K roztoku 93 g sodné soli 2-kyan-3-kyanamino-3-methylthioakrylonitrilu ve 425 ml vody se za chlazení ledovou vodou přikape 650 ml koncentrované chlorovodíkové kyseliny. Potom se reakční směs míchá po dobu asi 12 hodin při teplotě místnosti. Vzniklá sraženina se odfiltruje a přidá se vodný roztok uhličitanu sodného. Takto získaný 2-chlor-4-amino-5-kyan-6-methyl-thiopyrimidin (teplota tání: 268 °C) se v množství 20 g rozmíchá s 250 ml acetonitrilu na suspenzi, do které se za energetického míchání přikape 11,4 g cyklopropylaminu při teplotě varu pod zpětným chladičem. Reakční směs se míchá asi 12 hodin a potom se k ní přidá voda. Vzniklá sraženina se odfiltruje. Takto se získá sloučenina uvedená v názvu vzorce



o teplotě tání 215 až 218 °C (sloučenina č. 3.1).

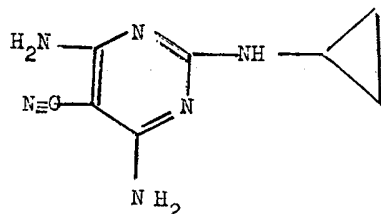
- ii) Ke směsi 18,3 g 5-kyan-6-methylthiouracilu a 80 ml oxychloridu fosforečného se pozvolna přikape 20 g N,N-diethylanilinu. Reakční směs se potom zahřívá 1,5 hodiny k varu pod zpětným chladičem a potom se odpaří. Ke zbytku se přidá 200 ml ledové vody, směs se rozmíchá, zfiltruje se a zbytek na filtru se promyje vodou. Po vysušení se surový produkt chromatografuje na silikagelu (za použití směsi toluenu, chloroformu a ethylacetátu v poměru 6 : 3 : 1 jako elučního činidla). 22 g takto získaného 2,4-dichlor-5-kyan-6-methylthiopyrimidinu (teplota tání 118 až 120 °C) se rozpustí ve 200 ml acetonitrilu a při teplotě -10 °C se přikape roztok 11,4 g cyklopropylaminu ve 40 ml acetonitrilu. Reakční směs se míchá při teplotě místnosti po dobu 2 hodin a potom se vylíje na 2 litry ledové vody. Vzniklý zbytek se odfiltruje. Shora popsaným způsobem získaný 2-cyklopropylamino-4-chlor-5-kyan-6-methylthiopyrimidin vzorce



o teplotě tání 139 až 141 °C se v množství 26,1 g rozmíchá se 100 ml acetonitri-
lu. K takto vzniklé suspenzi se přidá 300 ml 30% vodného amoniaku a suspenze se
potom míchá asi 10 hodin při teplotě místnosti a potom 5 hodin za varu pod zpět-
ným chladičem. Pevný zbytek vzniklý po ochlazení směsi se odfiltruje a promyje
se vodou. Po překrystalování ze 150 ml methylcelosolve se získá sloučenina uvede-
ná v názvu vzorce uvedeného v odstavci i) o teplotě tání 215 až 218 °C.

b) Výroba 2-cyklopropylamino-4,6-diamino-5-kyan-pyrimidinu

Na 33,7 g 2-cyklopropylamino-4-amino-5-kyan-6-methylthiopyrimidinu, který byl
připraven podle odstavce a), se působí v autoklávu při teplotě 150 °C po dobu 15 až
20 hodin 150 g amoniaku. Vzniklý reakční produkt se několikrát rozmíchá s vodou a po-
tom se produkt odfiltruje. Tímto způsobem se získá sloučenina uvedená v názvu vzorce

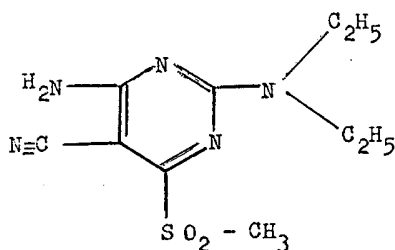


o teplotě tání 249 až 251 °C (sloučenina č. 1.1)

P ř í k l a d 2

a) Výroba výchozí sloučeniny, tj. 2-diethylamino-4-amino-5-kyan-6-methylsulfonylpyri-
midinu

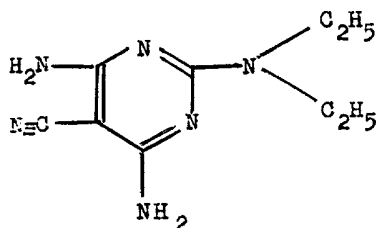
Předloží se 47,5 g 2-diethylamino-4-amino-5-kyan-6-methylthiopyrimidinu v 650 ml
methylenchloridu. K této směsi se bez chlazení přidá 88,7 g 3-chlorperbenzoové kyse-
liny. Reakční směs se míchá po dobu 2 hodin a potom se zfiltruje. Filtrát se odpaří,
zbytek se suspenduje v diethyletheru a suspenze se zfiltruje. Získá se sloučenina uve-
dená v názvu vzorce



o teplotě tání 170 až 172 °C (sloučenina č. 3.2)

b) Výroba 2-diethylamino-4,6-diamino-5-kyanpyrimidinu

Ke směsi sestávající ze 300 ml 30% vodného amoniaku a 100 ml acetonitrilu se při teplotě místnosti přidá 26,9 g 2-diethylamino-4-amino-5-kyan-6-methylsulfonylpyrimidinu vyrobeného podle odstavce a). Směs se potom udržuje po dobu asi 12 hodin na teplotě varu pod zpětným chladičem, ochladí se a vzniklá sraženina se odfiltruje. Ke sraženině se přidá voda a suspenze se zfiltruje. Takto se získá sloučenina uvedená v názvu vzorce

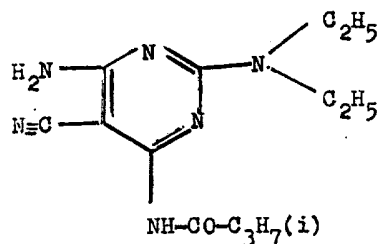


o teplotě tání 22 až 224 °C (sloučenina č. 1.2)

P ř í k l a d 3

Výroba 2-diethylamino-4-amino-5-kyan-6-isobutyrylamino-6-pyrimidinu

K roztoku 10,3 g 2-diethylamino-4,6-diamino-5-kyanpyrimidinu (vyrobeného podle příkladu 2) v 90 ml tetrahydrofuranu se přidá 7 g triethylaminu. Do tohoto roztoku se při teplotě 60 °C přikape 8,5 anhydridu isomásečné kyseliny. Reakční směs se zahřívá po dobu 48 hodin k varu pod zpětným chladičem, potom se odpaří a vzniklý odparek se promyje diethyletherem. Takto získaná sloučenina uvedená v názvu vzorce

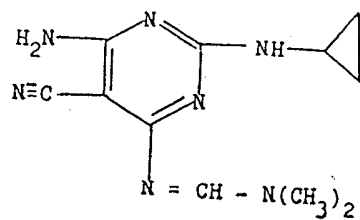


má teplotu tání 151 až 152 °C (sloučenina č. 1.3).

P ř í k l a d 4

Výroba N,N-dimethyl-N'-(2-kyanpropylamino-4-amino-5-kyanpyrimidin-6-yl)formamidinu

K roztoku 3,8 g 2-cyklopropylamino-4,6-diamino-5-kyanpyrimidinu ve 100 ml dioxanu se při teplotě 45 až 50 °C přikape 3,7 g diethylacetalu dimethylformamidu. Reakční směs se míchá po dobu 8 hodin při teplotě 45 až 50 °C. Po oddestilování rozpouštědla a po překrystalování surového produktu z ethanolu se získá sloučenina uvedená v názvu vzorce

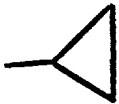
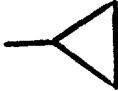
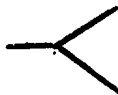


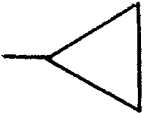
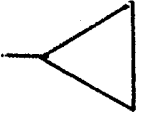
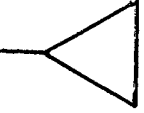
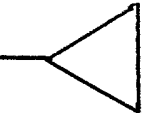
o teplotě tání 192 až 195 °C (sloučenina č. 1.4).

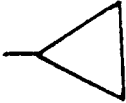
Analogicky podle shora uvedených způsobů výroby
se připraví rovněž následující sloučeniny:

slouče- ni na číslo	R_1	R_2	R_3	R_4	teplota tání (° C)
1.5	H	$-C_3H_7(i)$	H	$-NH_2$	230-232
1.6	H	$-CH(CH_3)-C_2H_5$	H	$-NH_2$	195-197
1.7	$-CH_3$	$-CH_3$	H	$-NH_2$	> 260
1.8	$-C_3H_7(n)$	$-C_3H_7(n)$	H	$-NH_2$	204-206
1.9	$-C_4H_9(n)$	$-C_4H_9(n)$	H	$-NH_2$	182-185
1.10	$-CH_3$	$-C_2H_5$	H	$-NH_2$	250-251
1.11	$-(CH_2)_4-$		H	$-NH_2$	> 260
1.12	$-(CH_2)_5$		H	$-NH_2$	234-236
1.13	H	$-C(CH_3)_3$	H	$-NH_2$	180-183

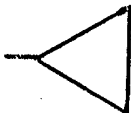
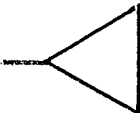
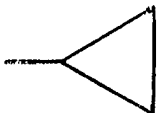
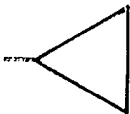
slouče- nina číslo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	teplota tání (° C)
1.14	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	H	-NH ₂	194-196
1.15	H		H	-NH-CO-CH(CH ₃) ₂	215-218
1.16	H		H	-NH-CO-C ₂ H ₅	180-181
1.17	H		H	-NH-CO-CH ₃	203-205
1.18	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH-CO-C ₂ H ₅	158-160
1.19	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH-CO-C(CH ₃) ₃	113-115
1.20	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH-CO-CH ₃	168-171

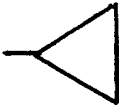
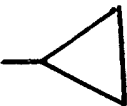
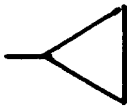
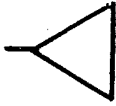
slouže- nina č.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	teplota tání (° C)
1.21	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH-CO-C ₃ H ₇ (n)	149-150
1.22	H		H	-NH-CO-C(CH ₃) ₃	110-113
1.23	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH-CO-C ₄ H ₉ (n)	119-120
1.24	H		H	-NH-CO-C ₃ H ₇ (n)	175-176
1.25	H		H	-NH-CO-C ₄ H ₉ (n)	187-188
1.26	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH-CO-CF ₃	190-191

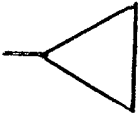
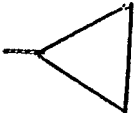
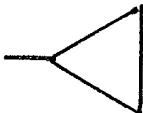
slouče- nina č.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	teplota tání (°C)
1.27	H		H	-NH-CO-CF ₃	268
1.28	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	H	-NH-CO-CH(CH ₃) ₂	139-140
1.29	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H	-NH-CO-CH(CH ₃) ₂	146-149
1.30	H		H	-NH-CO-CH(C ₂ H ₅) ₂	196-197
1.31	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH-CO-(CH ₂) ₄ CH ₃	133-135
1.32	H		H	-NH-CO-(CH ₂) ₄ CH ₃	170-173
1.33	H		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{CH}-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$	192-195
1.34	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{CH}-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$	160-165

slouče- nina č.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	teplota tání (°C)
1.38	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₃	H	-NH ₂	199-201
1.39	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	H	-NH ₂	191-193
1.40	-CH ₂ -C≡CH	H	H	-NH ₂	> 260
1.41	H	-CH ₂ - 	H	-NH ₂	228-229
1.42	H		-CO-CH ₃	-NH-CO-CH ₃	~ 260
1.43	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-CH ₃	-NH-CO-CH ₃	263-265

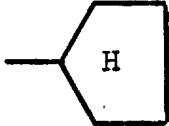
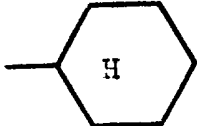
Následující soli sloučenin vzorce I se
vyrobí reakcí s vždy uvedenými kyselinami.

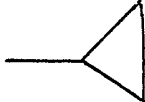
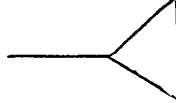
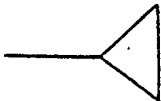
slouče- nina č.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	kyselina	teplota tání (°C)
2.1	H		H	-NH ₂	HCl	210 (rozklad)
2.2	H		H	-NH ₂	F ₃ C-COOH	209-210
2.3	H		H	-NH ₂	(COOH) ₂	198 (rozklad)
2.4	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH ₂	HCl	167-169
2.5	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH ₂	F ₃ C-COOH	175-178
2.6	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH ₂	(COOH) ₂	178-188
2.7	H		H	-NH-CO-CH(CH ₃) ₂	HCl	~ 140

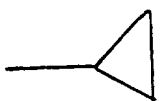
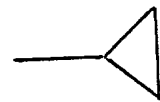
slouče- nina č.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	kyselina	teplota tání (°C)
2.8	H		H	-NH-CO-CH(CH ₃) ₂	CF ₃ COOH	150-153
2.9	H		H	-NH ₂	H ₃ PO ₄	208
2.10	H		H	-NH ₂	H ₂ SO ₄	188
2.11	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH ₂	H ₂ SO ₄	199-201
2.12	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH ₂	H ₃ PO ₄	185
2.13	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH ₂	CH ₃ SO ₃ H	205-207
2.14	H		H	-NH ₂	CH ₃ SO ₃ H	250

slouče- nina č.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	kyselina	teplota tání (°C)
2.15	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH ₂	maleinová	150
2.16	H		H	-NH ₂	maleinová	185
2.17	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH ₂	maleinová	216-220
2.18	H		H	-NH ₂	HNO ₃	163
2.19	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	-NH ₂	HNO ₃	179
2.20	H		H	-NH ₂	malonová	>230

Stejně jako shora lze vyrobit také následující
sloučeniny vzorce I:

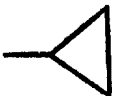
R_1	R_2	R_3	R_4
H	$-\text{CH}_3$	H	$-\text{NH}_2$
H	$-\text{C}_2\text{H}_5$	H	$-\text{NH}_2$
H	$-\text{C}_3\text{H}_7(n)$	H	$-\text{NH}_2$
H		H	$-\text{NH}_2$
H		H	$-\text{NH}_2$
H		H	$-\text{NH}_2$

R_1	R_2	R_3	R_4
H	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	$-\text{NH}_2$
$-\text{C}_3\text{H}_7(\text{i})$	$-\text{C}_3\text{H}_7(\text{i})$	H	$-\text{NH}_2$
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	H	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$
H		$-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$
H		$-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7(\text{n})$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7(\text{n})$
H		$-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7(\text{n})$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7(\text{n})$
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

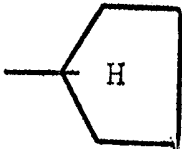
R_1	R_2	R_3	R_4
H		$-\text{CO}-\text{CF}_3$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CF}_3$
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CO}-\text{CF}_3$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CF}_3$
H		$-\text{CO}-\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

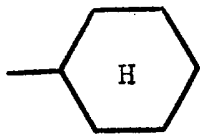
Shora uvedeným způsobem se vyrobí následující mezi-
produkty vzorce II:

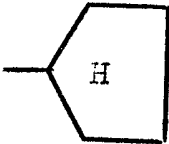
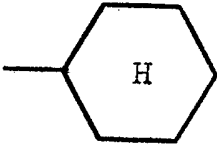
sloučenina číslo	R_1	R_2	R_3	n	teplota tání ($^{\circ}$ C)
3.3	H	$-\text{CH}_3$	H	0	270-274
3.4	H	$-\text{C}_3\text{H}_7(\text{i})$	H	0	171-173
3.5	$-(\text{CH}_2)_4-$		H	0	198-200
3.6	$-(\text{CH}_2)_5-$		H	0	204-206
3.7	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	0	194-196
3.8	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	H	0	143-145
3.9	H	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	0	151-153
3.10	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	H	0	216-218
3.11	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	H	0	131

sloučenina		teplota tání (° C)			
číslo	R ₁	R ₂	R ₃	n	
3.12	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H	0	158-160
3.13	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	H	0	158-160
3.14	-C ₃ H ₇ (n)	-C ₃ H ₇ (n)	H	0	160-162
3.15	-C ₄ H ₉ (n)	-C ₄ H ₉ (n)	H	0	120-122
3.16	H	H	H	0	~ 270 (rozklad)
3.17	H		H	2	167-170
3.18	-CH ₃	-CH ₃	H	2	237-239
3.19	-C ₃ H ₇ (b)	-C ₃ H ₇ (n)	H	2	222-225
3.20	-C ₄ H ₉ (n)	-C ₄ H ₉ (n)	H	2	165-167
3.21	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H	2	203-205
3.22		-(CH ₂) ₄ -	H	2	235-237
3.23		-(CH ₂) ₅ -	H	2	204-207
3.24	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	H	2	190-191

Shora uvedeným způsobem se rovněž připraví také následující meziprodukty vzorce II:

R_1	R_2	R_3	n
H	$-C_2H_5$	H	0
H	$-C_3H_7(n)$	H	0
H	$-C_3H_7(i)$	H	0
H	$-CH(C_2H_5)_2$	H	0
H		H	0
H		H	0

R_1	R_2	R_3	n
H		H	6
H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	H	0
$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	H	0
$-\text{C}_3\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	H	0
H	$-\text{CH}_3$	H	2
H	$-\text{C}_2\text{H}_5$	H	2
H	$-\text{C}_3\text{H}_7(n)$	H	2

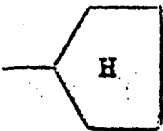
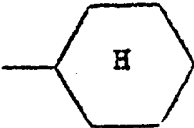
R_1	R_2	R_3	n
$-C_3H_7(i)$	$-C_3H_7(i)$	H	2
H		H	2
H		H	2
H		H	2
H	$-CH(CH_3)-C_2H_5$	H	2
H	$-CH(C_2H_5)_2$	H	2

Shora uvedeným způsobem se vyrobí následující mezi-
produkty vzorce IV:

sloučenina číslo	R ₁	R ₂	teplota tání (° C)
4.1	H	-CH ₃	270-274
4.2	H	-C ₃ H ₇ (1)	171-173
4.3	H		215-218
4.4	H	-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	143.145
4.5	H	-CH(C ₂ H ₅) ₂	151-153
4.6	-CH ₃	-CH ₃	216-218
4.7	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	131
4.8	-C ₃ H ₇ (n)	-C ₃ H ₇ (n)	160-162

sloučenina číslo	R_1	R_2	teplota tání ($^{\circ}$ C)
4.9	$-C_4H_9(n)$	$-C_4H_9(n)$	120-122
4.10	H	H	270 (rozklad)
4.11	$-CH_3$	$-C_2H_5$	158-160
4.12	H	$-C(CH_3)_3$	194-196
4.13	$-(CH_2)_4-$		198-200
4.14	$-(CH_2)_5-$		204-206
4.15	$-CH_3$	$-C_4H_9(n)$	158-160

Shora uvedeným způsobem lze rovněž vyrobit následující meziprodukty vzorce IV

R_1	R_2
H	$-C_2H_5$
H	$-C_3H_7(n)$
H	
H	
H	
$-C_3H_7(i)$	$-C_3H_7(i)$

P ř í k l a d 6

Příklady ilustrující přípravu a složení prostředků za použití účinných látek podle příkladů 1 až 3 resp. kombinací těchto účinných látek s jinými insekticidy nebo akaricidy (% = % hmotnostní)

1. Smáččitelny prášek

	a)	b)	c)
účinná látka nebo kombinace účinných látek	25 %	50 %	75 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	5 %	5 %	-
natriumlaurylsulfát	3 %	-	5 %
natriumdiisobutyl-naftalensulfonát -	-	6 %	10 %
oktylphenolpolyethylenglykolether (7 až 8 mol ethylenoxidu)	-	2 %	-
vysocedispersní kyselina křemičitá	5 %	10 %	10 %
kaolín	62 %	27 %	-

Účinná látka nebo kombinace účinných látek se dobře smísí s přísadami a směs se řezemele ve vhodném mlýnu. Získá se smáččitelny prášek, který se dá vodou ředit na suspenze každé požadované koncentrace.

2. Emulzní koncentrát

účinná látka nebo kombinace účinných látek	10 %
oktylphenolpolyethylenglykolether (4 až 5 mol ethylenoxidu)	3 %
vápenatá sůl dodecylbenzensulfonové kyseliny	3 %
polyglykolether ricinového oleje (36 mol ethylenoxidu)	4 %
cyklohexanon	30 %
směs xylenu	50 %

Z tohoto koncentrátu se mohou ředěním vodou připravovat emulze každé požadované koncentrace.

3. Popraš

	a)	b)
účinná látka nebo kombinace účinných látek	5 %	8 %
mastek	95 %	-
kaolín	-	92 %

Přímou použitelnou popraš se získá tím, že se účinná látka nebo kombinace účinných látek smísí s nosnou látkou a směs se řezemele na vhodném mlýnu.

4. Granulát získaný vytlačováním

účinná látka nebo kombinace účinných látek	10 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	2 %
karboxymethylcelulosa	1 %
kaolin	.87 %

Účinná látka nebo kombinace účinných látek se smísí s přísadami, směs se rozemele a zvlhčí se vodou. Tato směs se zpracuje na granulát na vytlačovacím stroji a vysušením v proudu vzduchu.

5. Obalovaný granulát

účinná látka nebo kombinace účinných látek	3 %
polyethylenglykol (molekulová hmotnost 200)	3 %
kaolin	94 %

Jemně rozemletá účinná látka nebo kombinace účinných látek se v mísiči rovnoměrně nanese na kaolin zvlhčený polyethylenglykolem. Tímto způsobem se získá neprášivý obalovaný granulát.

6. Suspenzní koncentrát

účinná látka nebo kombinace účinných látek	40 %
ethylenglykol	10 %
nonolfenolpolyethylenglykoether (15 mol ethylenoxidu)	6 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	10 %
karboxymethylcelulosa	1 %
37% vodný roztok formaldehydu	0,2 %
silikonový olej ve formě 75% vodné emulze	0,8 %
voda	32 %

Jemně rozemletá účinná látka nebo kombinace účinných látek se důkladně smísí s přísadami. Takto se získá suspenzní koncentrát, ze kterého se mohou ředěním vodou připravovat suspenze každé požadované koncentrace.

7. Roztok určený k polévání (přípravek "pour-on")

účinná látka	30,00 g
natriumdioktylsulfosukcinát	3,00 g
benzylalkohol	35,46 g
monomethylether ethylenglykolu	35,46 g

103,92 g = 100 ml

Účinná látka se rozpustí v maximální části směsi obou rozpouštědel za energického míchání. Potom se rozpustí natriumdioktylsulfosukcinát, popřípadě za zahřívání, a konečně se roztok doplní zbylou částí směsi rozpouštědel.

P ř í k l a d 7

Účinek proti mouše domácí (*Musca domestica*)

Do kádinek se naváží po 50 g čerstvě připraveného živného substrátu pro larvy. Potom se pomocí pipety odměří určité množství 1% (%) hmotnostní) roztoku příslušné účinné látky a přidá se k živnému substrátu tak, aby koncentrace účinné látky činila 800 ppm. Po promíslení účinné látky se substrátem se nechá aceton odpařovat alespoň po dobu 20 hodin.

Potom se do kádinky obsahující takto ošetřený substrát přidá na jednu účinnou látku a koncentraci vždy 25 jednodenních larev mouchy domácí (*Musca domestica*). Po zakuklení larev se vzniklé kukly oddělí od substrátu suspendováním ve vodě a umístí se do nádob uzavřených sítěnými víčky. Počet kukel vymytých na jednu násadu se spočítá (toxický účinek účinné látky na vývoj larev). Potom se stanoví po 10 dnech množství exemplářů mouchy domácí vylíhnutých z kukel.

Sloučeniny č. 1.1 až 1.34 a 1.38 až 1.43 podle vynálezu vykazují ve shora uvedeném testu při uvedené koncentraci účinné látky mortalitu minimálně 50 až 60 %.

P ř í k l a d 8

Účinek proti bzučivce (*Lucilia sericata*)

K 9 ml živného prostředí se při teplotě 50 °C přidá 1 ml vodného přípravku, který obsahuje 0,5 % hmotnostních účinné látky. Nyní se k živnému prostředí přidá asi 30 exemplářů čerstvě vylíhnutých larev bzučivky (*Lucilia sericata*) a po 48 a 96 hodinách se zjistí stanovením mortality insekticidní účinek.

Sloučeniny č. 1.1 a 1.34 a 1.38 až 1.43 podle vynálezu vykazují ve shora uvedeném testu při uvedené koncentraci účinné látky mortalitu minimálně 50 až 60 %.

P ř í k l a d 9

Účinek proti bzučivce (*Lucilia cuprina*)

Čerstvě nakladená vajíčka bzučivky (*Lucilia cuprina*) se v malých dávkách (30 až 50 vajíček) vloží do zkumavek, ve kterých se předtím smísily 4 ml živného prostředí s 1 ml roztoku účinné látky. Potom se zkumavky uzavřou chomáčkem vaty a ponechají se po dobu 4 dnů v umělé líhni při teplotě 30 °C.

V živném prostředí, kterého bylo použito ke srovnání, se během této doby vyvinou asi 1 cm dlouhé larvy (3. larvální stádium). Jestliže je účinná látka aktivní, pak jsou k tomuto časovému okamžiku larvy buď mrtvé nebo umírající. Pokus se provádí při koncentraci účinné látky 400 ppm. Při tomto testu se bere v úvahu také repelentní účinek, vzhledem k tomu, že larvy ze živného prostředí vylézají a hladovějí.

Sloučeniny č. 1.1 až 1.34 a 1.38 až 1.43 podle vynálezu vykazují ve shora uvedeném testu při uvedené koncentraci účinné látky mortalitu minimálně 50 až 60 %.

P ř í k l a d 10

Účinek proti komáru (*Aedes aegypti*)

Na povrch 150 ml vody, která se nachází v nádobě, se pipetou odměří tolik 0,1% acetonického roztoku účinné látky, aby bylo dosaženo koncentrace účinné látky 800 ppm. Po odpaření acetonu se do nádoby umístí 30 až 40 2-denních larev komára (*Aedes aegypti*). Po 1, 2 a 5 dnech se zjišťuje mortalita.

Sloučeniny č. 1.1 až 1.34 a 1.38 až 1.43 podle vynálezu vykazují ve shora uvedeném testu při uvedené koncentraci účinné látky mortalitu minimálně 50 až 60 %.

P ř í k l a d 11

Insekticidní požerový účinek

Asi 25 cm vysoké rostliny bavlníku, pěstované v květináčích, se postřikají vodnými emulzemi účinných látek, které obsahují účinnou látku v koncentracích 100, 200 a 400 ppm.

Po oschnutí postřikové vrstvy se rostliny bavlníku obsadí larvami *Spodoptera littoralis* popřípadě *Heliothis virescens* ve třetím larválním stádiu. Pokus se provádí při teplotě 24 °C a při 60% relativní vlhkosti vzduchu. Po 2 dnech se stanoví % mortalita larev.

Při tomto testu vykazují sloučeniny č. 1.1 a 1.2 podle vynálezu při koncentraci 200 popřípadě 400 ppm 80 až 100% mortalitu vůči *Spodoptera littoralis*. Sloučenina č. 1.1 vykazuje při koncentraci 100 ppm a sloučenina č. 1.2 vykazuje při koncentraci 400 ppm 80 až 100% účinek (mortalitu) vůči larvám *Heliothis virescens*.

P ř í k l a d 12

Účinek proti adultům *Anthonomus grandis*

Dvě rostliny bavlníku pěstované v květináči ve stádiu 6. listu se postřikají vodným emulzním přípravkem schopným smáčet listy rostliny a obsahujícím 400 ppm testované účinné látky. Po oschnutí postřikové vrstvy (asi po 1,5 hodině) se každá rostlina obsadí 10 dospělými brouky (*Anthonomus grandis*). Aby se zamezilo úniku brouků, přikryjí se potom ošetřené a pokusným hmyzem obsazené rostliny válcem z plastické hmoty, jehož horní otvor je přikryt gázou. Takto ošetřené rostliny se udržují při teplotě 25 °C a při asi 60% relativní vlhkosti vzduchu. Vyhodnocení se provede po 2, 3, 4 a 5 dnech na základě % mortality použitého pokusného hmyzu (% pokusného hmyzu v poloze na zádech), jakož i účinku potravy v případě neošetřených kontrolních násad.

Sloučeniny č. 1.1 až 1.34 a 1.38 až 1.43 podle vynálezu vykazují ve shora uvedeném testu při uvedené koncentraci účinné látky mortalitu minimálně 50 až 60 %.

P ř í k l a d 13

Účinek proti klišťatům

A) piják (*Amblyomma hebraeum*)

Do zkumavky se odpočítá 50 nymf a po dobu 1 až 2 minut se ponoří do 2 ml vodné emulze, která obsahuje 400 ppm testované účinné látky. Zkumavky se potom uzavřou normalizovaným chomáčkem vaty a obrátí se dnem vzhůru tak, aby se mohla emulze účinné látky vsát do vaty.

Vyhodnocení se provede po 1 týdnu. Každý pokus se dvakrát opakuje.

B) klišť (*Boophilus microplus*) (larvy)

Pokusy se provádí analogickým způsobem jako je popsán v odstavci A) za použití 20 larev, které jsou citlivé nebo rezistentní vůči esterům fosforečné kyseliny (resistence se vztahuje na anášenlivost diazinonu).

Sloučeniny č. 1.1 až 1.34 a 1.38 až 1.43 podle vynálezu vykazují ve shora uvedeném testu při uvedené koncentraci účinné látky mortalitu minimálně 50 až 60 %.

P ř í k l a d 14

Insekticidní účinek vůči *Nilaparvata lugens*

Rostliny rýže se postřikají roztokem testované sloučeniny, který obsahuje 400 ppm účinné látky. Po oschnutí postřikové vrstvy se rostliny obsadí nymfami *Nilaparvata lugens* (2. nebo 3. stádium). Na jednu testovanou sloučeninu a na jeden druh testu se použije dvou rostlin. Vyhodnocení dosaženého procenta mortality se provede po 6 dnech. Pokus se provádí při 26 °C a při 60% relativní vlhkosti vzduchu.

Sloučenina č. 1.1 vykazuje při shora popsaném testu 80 až 100% účinek vůči nymfám *Nilaparvata lugens*.

P ř í k l a d 15

Účinek vůči půdnímu hmyzu (*Diabrotica balteata*)

Do vodného roztoku účinné látky, který obsahuje asi 4 % objemová acetonu, se ponoří 51 až 3 cm dlouhých naklíčených semen kukuřice a kotouč filtračního papíru. Kotouč filtračního papíru se pak položí na dno kádinky z plastické hmoty (obsah 200 ml) a na ten se pak položí suchý kotouč filtračního papíru jakož i semenáčky kukuřice a 10 larev *Diabrotica balteata* ve 2. nebo 3. larválním stádiu. Vše se udržuje při teplotě asi 24 °C a 40 až 60% relativní vlhkosti vzduchu a na denním světle. Vyhodnocení se provádí po 6 dnech srovnáním s neošetřenou kontrolou.

Sloučenina č. 1.15 podle vynálezu vykazuje při tomto testu při koncentraci 400 ppm účinné látky 80 až 100% účinek (mortalitu).

P ř í k l a d 16

Účinek proti *Nephotettix cincticeps* (nymfy)

Test se provádí na rostoucích rostlinách rýže. Pro tento účel se pěstují v květináčích asi 20 dnů staré rostliny rýže o výšce asi 15 cm (průměr květináče 5,5 cm).

Rostliny se na otáčejícím se talíři postřikají vždy 100 ml acetonického roztoku, který obsahuje 400 ppm testované účinné látky. Po oschnutí postřikové vrstvy se provede obsazení každé rostliny vždy 20 nymfami pokusného hmyzu ve druhém nebo třetím stádiu. Aby se zamezilo unikání pokusného hmyzu, poklopí se obsazené rostliny vždy válcem z plexiskla a tento válec se zakryje gázou. Nymfy se udržují na ošetřené rostlině po dobu 5 dnů. Rostlina se přitom musí alespoň jedenkrát zalít. Pokus se provádí při teplotě asi 23 °C, při 55% relativní vlhkosti vzduchu a při době osvětlení 16 hodin denně.

Sloučenina č. 1.1 podle vynálezu podle příkladu 1 vykazuje při tomto testu 80 až 100% účinek.

P ř í k l a d 17

Insekticidní požerový účinek proti předivce (*Plutella xylostella*)

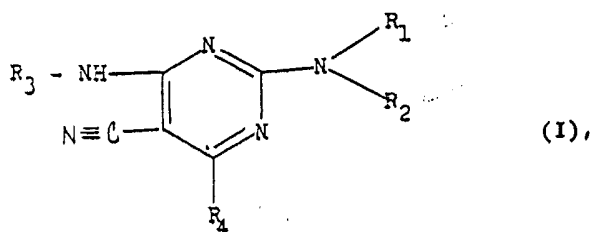
Rostliny čínské kapusty pěstované v květináčích (průměr květináče 10 cm) se postřikají ve stádiu 4 listů vodnou emulzí účinné látky, která obsahuje účinnou látku v koncentracích 3 až 400 ppm, a postřiková vrstva se nechá oschnout.

Po dvou dnech se ošetřené rostliny čínské kapusty obsadí vždy 10 larvami předivky (*Plutella xylostella*) ve druhém larválním stádiu. Pokus se provádí při teplotě 24 °C a při 60% relativní vlhkosti vzduchu za šera. Vyhodnocení pokusu se provádí po 2 a 5 dnech, přičemž se určuje mortalita larev v %.

Sloučeniny č. 1.1 až 1.34 a 1.38 až 1.43 podle vynálezu ukazují ve shora uvedeném testu při uvedené koncentraci účinné látky mortalitu minimálně 50 až 60 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní a akaricidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



ve kterém

- R₁ znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alkinylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku,
- R₂ znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, nebo
- R₁ a R₂ znamenají společně skupinu -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- nebo -(CH₂)₅-,
- R₃ znamená atom vodíku nebo skupinu -CO-R₅,
- R₄ znamená skupinu -NH₂, -NH-CO-R₅ nebo -N=CH-N(R₈)(R₉),
- R₅ znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku nebo trifluormethylovou skupinu,
- R₈ a R₉ znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

nebo sůl takové sloučeniny spolu s nosnými látkami nebo/a dalšími přísadami.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém

- R₁ znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- R₂ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo
- R₁ a R₂ znamenají společně skupinu -(CH₂)₄- nebo -(CH₂)₅-,
- R₃ znamená atom vodíku,
- R₄ znamená skupinu -NH₂ nebo -NH-CO-R₅ a
- R₅ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo trifluormethylovou skupinu,

nebo sůl této sloučeniny.

3. Prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém

- R₁ znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,
- R₂ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cyklopropylovou skupinu,
- R₃ znamená atom vodíku,

- R_4 znamená skupinu $-\text{NH}_2$ nebo $-\text{NH}-\text{CO}-R_5$,
 R_5 znamená alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

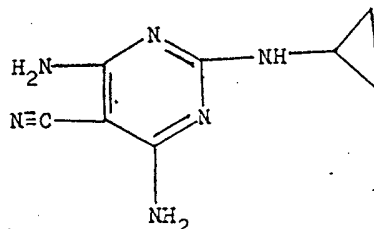
nebo sůl této sloučeniny.

4. Prostředek podle bodu 3, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém

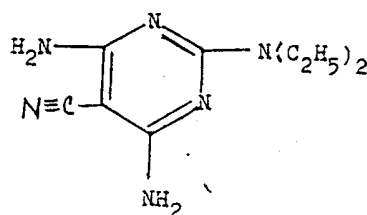
- R_1 znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,
 R_2 znamená cyklopropylovou skupinu,
 R_3 znamená atom vodíku a
 R_4 znamená skupinu $-\text{NH}_2$ nebo $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$,

nebo sůl této sloučeniny.

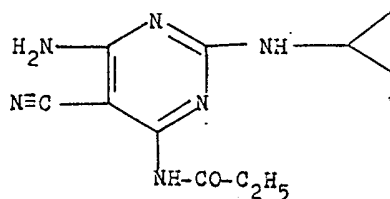
5. Prostředek podle bodu 4, vyznačující se tím, že obsahuje jako účinnou složku sloučeninu vzorce



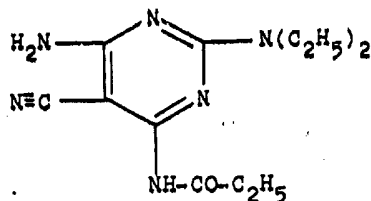
6. Prostředek podle bodu 4, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu vzorce



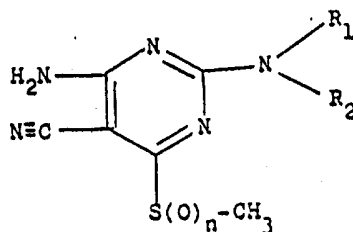
7. Prostředek podle bodu 4, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu vzorce



8. Prostředek podle bodu 4, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu vzorce



9. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se na sloučeninu obecného vzorce II



(II)

ve kterém

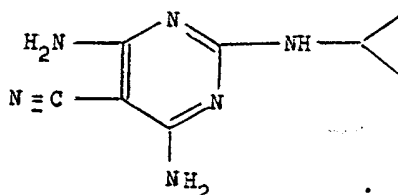
R_1 a R_2 mají význam uvedený v bodě 1 a
 n znamená číslo 0, 1 nebo 2,

působí amoniakem,

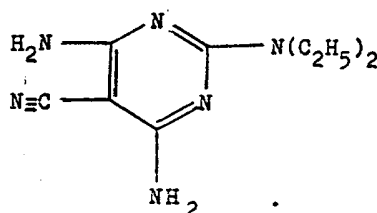
načež se vzniklá sloučenina obecného vzorce I, ve kterém R_3 znamená atom vodíku a R_4 znamená skupinu $-NH_2$, popřípadě převede reakcí se sloučeninou zavádějící skupinu $-CO-R_5$ nebo/a $=CH-N(R_8)(R_9)$ na sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R_3 znamená skupinu $-CO-R_5$ nebo/a R_4 znamená skupinu $-NH-CO-R_5$ nebo skupinu $-N=CH-N(R_8)(R_9)$, přičemž R_5 , R_8 a R_9 mají význam uvedený v bodě 1, a získaná sloučenina vzorce I se popřípadě převede na sůl.

10. Způsob podle bodu 9, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce II za vzniku sloučenin obecného vzorce I, ve kterém R_1 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, R_2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, nebo R_1 a R_2 znamenají společně skupinu $-(CH_2)_4-$ nebo $-(CH_2)_5-$, R_3 znamená atom vodíku, R_4 znamená skupinu $-NH_2$ nebo $-NH-CO-R_5$ a R_5 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo trifluormethylovou skupinu, nebo jejich soli.
11. Způsob podle bodu 10, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce II za vzniku sloučenin obecného vzorce I, ve kterém R_1 znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu, R_2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cyklopropylovou skupinu, R_3 znamená atom vodíku, R_4 znamená skupinu $-NH_2$ nebo $-NH-CO-R_5$ a R_5 znamená alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, nebo jejich soli.

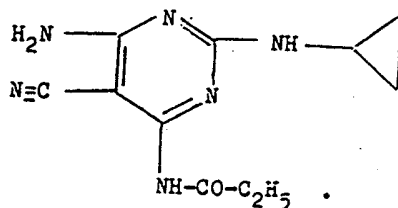
12. Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce II za vzniku sloučenin obecného vzorce I, ve kterém R_1 znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu, R_2 znamená cyklopropylovou skupinu, R_3 znamená atom vodíku a R_4 znamená skupinu $-NH_2$ nebo skupinu $-NH-CO-C_2H_5$, jakož i soli těchto sloučenin.
13. Způsob podle bodu 12, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce II za vzniku sloučeniny vzorce



14. Způsob podle bodu 12, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce II za vzniku sloučeniny vzorce



15. Způsob podle bodu 12, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce II za vzniku sloučeniny vzorce



16. způsob podle bodu 12, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce II za vzniku sloučeniny vzorce

