

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

200263 B

(51) Int. Cl.⁵

(22) Bejelentés napja: 1987.09.09. (21) 4017/87

(30) Bejelentés elsőbbsége:
(Sho 61-211753) 1986.09.10. JP

(40) Közzététel napja: 1988.06.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.05.28.

A 01 N 43/58
A 01 N 43/76
A 01 N 43/78
A 01 N 43/80
A 01 N 43/82
C 07 D 419/06
C 07 D 207:32
C 07 D 231:06
C 07 D 233:56
C 07 D 237:06
C 07 D 239:24
C 07 D 261:06
C 07 D 275:02
C 07 D 271:04
C 07 D 285:06

(72) Feltalálók:

SHIOKAWA Kozo, Kanagawa-ken,
TSUBOI Shinichi,
SASAKI Shoko,
MORIYA Koichi,
HATTORI Yumi,
SHIBUYA Katsuhiko,
Tokyo, (JP)

(73) Szabadalmas:

Nihon Tokushu Noyaku
Seizo K.K.,
Tokyo, (JP)

(54) HATÓANYAGKÉNT HETEROCIKLUSOS IMINOVEGYÜLETEKET TARTALMAZÓ INSZEKTICID KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti inszezticid készítmények hatóanyagként 0,5-90 tömeg% mennyiségben egy (I) általános képletű heterociklusos vegyületet tartalmaznak - a képletben

W jelentése halogénatommal egyszeresen helyettesített piridin-5-il-csoport, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal egyszeresen helyettesített izoxalol-5-il-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített tiazol-5-il-csoport,
R jelentése hidrogénatom,
Y jelentése nitrogénatom,
Z jelentése nitrocsoport vagy cianocsoport, és
T jelentése a kapcsolódó nitrogén és szénatommal együtt adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal vagy triflu-

or-metilcsoporttal egyszeresen vagy halogénatommal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített 1,2-dihidropiridinil-, 2,3-dihidro-tiazolil-, 2,3-dihidro-1,3,4-tiadiazolil-, 1,2-dihidropirimidinil-, 1,6-dihidropiridazinil- vagy 2,3-dihidroimidazolilcsoport.

Az (I) általános képletű vegyületeket úgy állítják elő, hogy egy (II) általános képletű vegyületet -

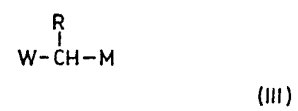
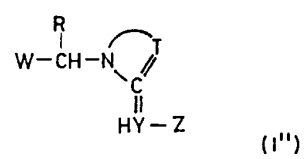
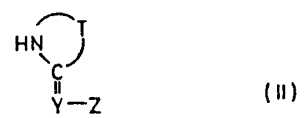
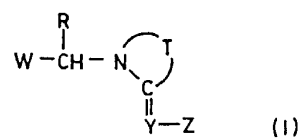
a képletben Y, Z és T jelentése a már megadott - egy (III) általános képletű vegyülettel - a képletben

R és W jelentése a már megadott és

M jelentése halogénatom
közömbös oldószer és bázis jelenlétében reagáltatnak.

A leírás terjedelme: 11 oldal, 3 rajz, 11 ábra

HU 200263 B



A találmány tárgya hatóanyagként (I) általános képletű heterociklusos iminovegyületeket tartalmazó inszekticid készítmények, valamint eljárás a hatóanyagok előállítására.

Ismert, hogy bizonyos piridin-rezonancia-hibridek inszekticid hatásúak (3 922 242. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), és hogy bizonyos 1-szubsztituált 1,2-dihidro-2-nitro-imino-piridinek gyulladásgátló hatásúak (J. Med. Chem. 1971, 14. kötet, 10. szám, 988-990. oldal).

Előállítottuk azokat az új (I) általános képletű heterociklikus vegyületeket, amelyek képletében

- W jelentése halogénatommal 'egyszeresen helyettesített piridin-5-il-csoport, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal egyszeresen helyettesített izoxalol-5-il-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített tiazol-5-il-csoport,
- R jelentése hidrogénatom,
- Y jelentése nitrogénatom,
- Z jelentése nitrocsoporthoz vagy cianocsoport, és
- T jelentése a kapcsolódó nitrogén és szénatommal együtt adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal vagy trifluor-metilcsoporttal egyszeresen vagy halogénatommal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített 1,2-dihidropiridinil-, 2,3-dihidro-tiazolil-, 2,3-dihidro-1,3,4-tiadiazolil-, 1,2-dihidropirimidinil-, 1,6-dihidropiridazinil- vagy 2,3-dihidroimidazolil-csoport.

A (I) általános képletű vegyületeket a következő eljárással állítjuk elő: egy (II) általános képletű vegyületet - a képletben Y, Z és T jelentése a már megadott - egy (III) általános képletű vegyülettel - a képletben

R és W jelentése a már megadott és
M jelentése halogénatom
közömbös oldószer és bázis jelenlétében reagáltatjuk.

Az új (I) általános képletű heterociklusos vegyületek erős inszekticid hatásúak.

Meglepő módon ezek az új heterociklusos vegyületek jelentősen nagyobb inszekticid hatásúak, mint az előzőekben említett, a technika állásából ismert vegyületek. Ezt támasztják alá a példákban közölt inszekticid vizsgálati eredmények.

A (I) általános képletű vegyületekre a következő speciális példákat soroljuk fel:

- 1-(2-klór-5-piridil-metil)-2-nitro-imino-1,2-dihidropiridin,
1-(2-klór-5-piridil-metil)-5-metil-2-nitro-imino-1,2-dihidropiridin,
1-(3-metil-5-izoxazolil-metil)-2-nitro-imino-1,2-dihidropiridin,
3-(2-klór-5-piridil-metil)-2-nitro-imino-4-tiazolin és
1-(2-klór-5-piridil-metil)-2-ciano-imino-1,2-dihidropiridin.

Ha a találmány szerinti eljárásban kiindulási vegyületként 2-nitro-imino-1,2-dihidropiridint és 2-klór-5-klór-metil-piridint alkalmazunk, akkor a reakció mentét az A reakcióvázlat szemlélteti.

Az eljárásban említett (II) általános képletű vegyületeket az előzőekben megadott Y, Z és T definíciók határozzák meg.

A (II) általános képletű vegyületek magukba foglalják az ismert, valamint az új vegyületeket is.

A (II) általános képletű vegyületek rezonanciaszerkezettel léteznek. Ezt jelzi a B ábra.

Tekintettel a rezonanciaszerkezetekre, a (II) általános képletű ismert vegyületekhez a következő vegyületek tartoznak:

2-nitro-metil-piridin és a J. Am. Chem. Soc., 91. kötet, 1856-1857. oldalain leírt magban alkilezett helyettesített termékek:

4-nitro-metil-pirimidin, (J. Org. Chem., 37. kötet, 3662-3670. oldal);

3-nitro-metil-1,2,5-oxadiazol, (Liebigs Ann. Chem., 1975, 1029-1050. oldal);

2-piridil-acetonitril, (J. Am. Chem. Soc., 73. kötet, 5752-5759. oldal);

5-imidazolil-acetonitril, (Chem. Abstr., 50. kötet, 15516a);

2-imidazolil-acetonitril, (J. Med. Chem., 11. kötet, 1028-1031. oldal);

2-pirimidil-acetonitril, 2-tiazolil-acetonitril és 4-tiazolil-acetonitril, (49972/1974. számú japán közrebocsátási irat);

2-nitro-imino-piridin, (J. Med. Chem., 14. kötet, 988-990. oldal);

5-klór-2-nitro-imino-piridin (Beilstein, 22 II, 519. oldal);

metil-helyettesített 2-nitro-imino-piridin (J. Am. Chem. Soc., 77. kötet, 3154-3155. oldal);

5-klór-2-nitro-imino-pirimidin (3 041 339. számú USA szabadalmi leírás);

3-metil-6-nitro-imino-piridazin és 3-nitro-imino-piridazin, (J. Chem. Soc., 1950, 3236-3239. oldal);

3-klór-6-nitro-imino-piridazin (Chem. Abstr., 55. kötet, 1634i);

2-nitro-imino-tiazol (Can. J. Chem., 31. kötet, 885-893. oldal);

2-nitro-imino-4-trifluor-metil-tiazol (J. Org. Chem., 20. kötet, 499-510. oldal);

metil-helyettesített 2-nitro-imino-tiazol, (Can. J. Chem., 34. kötet, 1291-1270. oldal);

4-nitro-imino-1,2,3-tiadiazol, (J. Chem. Soc., 1965, 5175. oldal);

3-metil-5-nitro-imino-1,2,4-tiadiazol, (619 423. számú belga szabadalmi leírás);

1-alkil- vagy -halogén-helyettesített 5-nitro-imino-1,3,4-tiadiazol (J. Pharm. Soc., Japán, 75. kötet, 1149-1150. oldal, vagy a 9736/1977. számú japán közrebocsátási irat);

2-ciano-imino-piridin (Ann. Pharm., Fr., 26. kötet, 469-472. oldal);

2-ciano-metil-tiazol (Chem. Pharm. Bull., 21. kötet, 74-86. oldal);

2-ciano-imino-pirimidin (860 423. számú angol szabadalmi leírás és

2-ciano-metil-piridin (Chem. Ber., 85. kötet, 397-407. oldal);

Etil-2-nitro-2-(2-piridil)-acetát

Etil-2-piridil-acetátból egyszerű módon a J. Org. Chem., 37. kötet, 3662-3670. oldal szerint megadott nitrálással előállítható.

A találmány szerinti eljárásban a (III) általános képletű vegyületeket, mint kiindulási vegyületeket az előzőekben megadott R, W és M jelentések határozzák meg.

A (III) általános képletben M előnyös jelentése klóratom vagy, brómatom.

A (III) általános képletű vegyületek ismertek, ezek tipikus példái a következők:

2-klór-5-klór-metil-piridin,

5-klór-metil-3-metil-izoxazol,

5-klór-metil-2-klór-tiazol,

5-klór-metil-2-metil-tiazol,

5-klór-metil-2-fluor-piridin,

2-bróm-5-klór-metil-piridin és

5-klór-metil-2-metil-piridin.

A találmány szerinti eljárásban a vizet és az összes közömbös szerves oldószert, mint megfelelő hígítószert alkalmazhatjuk.

Ilyen hígítószerekre a következő példákat soroljuk fel:

alifás, aliciklusos vagy aromás (adott esetben klórozott) szénhidrogének, így hexán, ciklohexán, petroléter, ligroin, benzol, toluol, xilol, metilén-klorid, kloroform, szén-tetraklorid, etilén-klorid és klór-benzol; éter, így dietil-éter, metil-etil-éter, di-izopropil-éter, dibutil-éter, propilén-oxid, dioxán és tetrahidrofuran; ketonok, így acetón, metil-etil-eton, metil-izopropil-eton és metil-izobutil-eton; nitrilek, így acetónitril, propionitril és akrilnitril; alkohol, így metanol, etanol, izopropanol, butanol és etilenglikol; észter, így etil-acetát és amil-acetát; savamidok, így dimetil-formamid és dimetil-acetamid; szulfon és szulfoxid, így dimetil-szulfoxid és szulfon; és bázisok, így piridin.

Az eljárásban felhasználható bázisokra példaként megemlítjük a szerves bázisokat, így a nátrium-hidroxidot és a kálium-karbonátot, szerves bázisra a trietil-amint.

A találmány szerinti eljárást széles hőmérséklet-tartományban lefolytathatjuk, így például 0-120 °C, előnyösen 20-80 °C hőmérsékleten.

A reakciót előnyösen atmoszferikus nyomáson végezzük, azonban magasabb vagy alacsonyabb nyomáson is dolgozhatunk.

A találmány szerinti eljárásban a kívánt (I) általános képletű vegyületet úgy állíthatjuk elő, hogy 1 mól (II) általános képletű vegyületet körülbelül 1-1,2 mól trietil-aminnal és körülbelül 1-1,2 mól, előnyösen 1 mól (III) általános képletű vegyülettel közömbös oldószerben, így etanolban átalakítjuk.

A találmányunk szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületek a C

ábra szerinti rezonancia szerkezetűek lehetnek.

Ha a C-oldalon T utolsó eleme nitrogénatom, akkor a (I) általános képletű vegyületek (I') általános képletű rezonancia-szerkezetűek lehetnek.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületeket előnyösen a (I) általános képlet határozza meg.

Ezekkel a vegyületekkel szemben a növények jó kompatibilitást mutatnak, valamint a vegyületek melegvérű állatokkal szemben kedvező toxicitásúak, és ily módon artropoden kártevők pusztítására, különösen olyan rovarok pusztítására alkalmasak, amelyek a mezőgazdaságban, erdőségekben jelentkezők, valamint felhasználhatjuk ezeket a vegyületeket raktárak és különböző anyagok, valamint higiénia szektorok védelmére.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületek hatásosak a normál érzékeny és rezisztens fajokkal, valamint az összes vagy egyes fejlődési stádiumokkal szemben. Az egyes kártevőkre a következő példákat soroljuk fel:

Az Isopoda osztályból például:

Oniscus asellus

Armadillidium vulgare és

Porcellio scaber;

30 A Diplopoda osztályból például:

Blaniulus guttulatus;

A Chilopoda osztályból például:

Geophilus carpophagus és

Scutigera spec.;

35 A Symphyla osztályból például:

Scutigera immaculata;

A Thysanura rendből például:

Lepisma saccharina;

A Collembola rendből például:

Onychiurus armatus;

40 Az Orthoptera rendből például:

Blatta orientalis,

Periplaneta americana,

Leucophaea maderae,

45 Blatella germanica,

Acheta domesticus,

Gryllotalpa spp.,

Locusta migratoria migratorioides,

Melanoplus differentialis és

50 Schistocerca gregaria;

A Dermaptera rendből például:

Forficula auricularia,

Az Isoptera rendből például:

Reticulitermes spp.;

55 Az Anoplura rendből például:

Phylloxera vastatrix,

Pemphigus spp.,

Pediculus humanus corporis,

Haematopinus spp. és

60 Linognathus spp.;

A Mallophaga rendből például:

Trichodectes spp. és

Damalina spp.;

A Thysanoptera rendből például:

Herconithrips femoralis és

65

Thrips tabaci;
 A Heteroptera rendböl például:
 Eurygaster spp.,
 Dysdercus intermedius,
 Piesma quadrata,
 Cimex lectularius,
 Rhodnius prolixus és
 Triatoma spp.;
 A Homoptera rendböl például:
 Aleurodes brassicae,
 Bemisia tabaci,
 Trialeurodes vaporariorum,
 Aphis gossypii,
 Brevicoryne brassicae,
 Cryptomyzus ribis,
 Aphis fabae,
 Doralis pomi,
 Eriosoma lanigerum,
 Hyalopterus arundinis,
 Macrosiphum avenae,
 Myzus spp.,
 Phorodon humuli,
 Rhopalosiphum padi,
 Empoasca spp.,
 Euscelis bilobatus,
 Naphotettix cincticeps,
 Lecanium corni,
 Saissetia oleae,
 Laodelphax striatellus,
 Nilaparvata lugens,
 Aonidiella aurantii,
 Aspidiotus hederae,
 Pseudococcus spp. és
 Psylla spp.;
 A Lepidoptera rendböl például:
 Pectinophora gossypiella,
 Bupalus piniarius,
 Cheimantobia brumata,
 Lithocolletis blancardella,
 Hyponomeuta padella,
 Plutella maculipennis,
 Malacosoma neustria,
 Euproctis chrysorrhoea,
 Lymantria spp.,
 Bucculatrix thurberiella,
 Phyllocnistis citrella,
 Agrotis spp.,
 Euxoa spp.,
 Feltia spp.,
 Earias insulana,
 Heliothis spp.,
 Spodoptera exigua,
 Mamestra brassicae,
 Panolis flammea,
 Prodenia litura,
 Spodoptera spp.,
 Trichoplusia ni,
 Carpocapsa pomonella,
 Pieris spp.,
 Chilo spp.,
 Pyrausta nubilalis,
 Ephestia kuehniella,
 Galleria mellonella,
 Cacoecia podana,
 Capua reticulana,

Choristoneura fumiferana,
 Clysia ambiguella,
 Homona magnanima és
 Tortrix viridana;
 5 A Coleoptera rendböl például:
 Anobium punctatum,
 Rhizopertha dominica,
 Acanthoscelides obtectus,
 Hylotrupes bajulus,
 10 Agelastica alni,
 Leptinotarsa decemlineata,
 Phaeton cochleariae,
 Diabrotica spp.,
 Psylliodes chrysocephala,
 15 Epilachna varivestis,
 Atomaria spp.,
 Oryzaephilus surinamensis,
 Anthonomus spp.,
 Sitophilus spp.,
 20 Otiorrhynchus sulcatus,
 Cosmopolites sordidus,
 Ceuthorrhynchus assimilis,
 Hypera postica,
 Dermestes spp.,
 25 Trogoderma spp.,
 Anthrenus spp.,
 Attagenus spp.,
 Lyctus spp.,
 Meligethes aeneus,
 30 Ptinus spp.,
 Niptus hololeucus,
 Gibbium psyllodes,
 Tribolium spp.,
 Tenebrio molitor,
 35 Agriotes spp.,
 Conoderus spp.,
 Melolontha melolontha,
 Amphimallon solstitialis és
 Costelytra zealandica;
 40 A Hymenoptera rendböl például:
 Diprion spp.,
 Hoplocampa spp.,
 Lasius spp.,
 monomorium pharaonis és
 45 Vespa spp.;
 A Diptera rendböl például:
 Aedes spp.,
 Anopheles spp.,
 Culex spp.,
 50 Drosophila melanogaster,
 Musca spp.,
 Fannia spp.,
 Calliphora erythrocephala,
 Lucilia spp.,
 55 Chrysomyia spp.,
 Cuterebra spp.,
 Gastrophilus spp.,
 Hyppobosca spp.,
 Stomoxys spp.,
 60 Oestrus spp.,
 Hypoderma spp.,
 Tabanus spp.,
 Tannia spp.,
 Bibio hortulanus,
 65 Oscinella frit,

Phorbia spp.,
Pegomyia hyoscyami,
Ceratitis capitata,
Dacus oleae és
Tipula paludosa.

Az állatgyógyászat területén a találmány szerinti eljárással előállított vegyületek különböző káros állati paraziták (belső és külső paraziták), így rovarok és férgek pusztítására hatásosak.

Az állati parazitákra a következő rovarokat említjük meg, így;

Gastrophilus spp.,
Stomoxys spp.,
Trichodectes spp.,
Rhodnius spp. és
Ctenocephalides canis.

A hatóanyagokat szokásos készítménnyé alakíthatjuk, így oldattá, emulzióvá, szuszpenzióvá, porrá, habbá, pasztává, granulátummá, aeroszollá. Előállíthatunk hatóanyaggal impregnált természetes vagy szintetikus anyagokat, polimer anyagba kapszulázott termékeket, vetőmagvakat hatóanyagot tartalmazó védőbevonattal láthatjuk el (csávázás), valamint készíthetünk éghető készítményeket, így füstpatronokat, füstdobozokat és -spirálokot, valamint ULV-eljárással hideg köd és meleg köd készítményeket.

Ezeket a készítményeket ismert módon állíthatjuk elő, így például a hatóanyagot inert töltőanyaggal keverjük, vagyis folyékony vagy cseppfolyósított gázhalmazállapotú vagy szilárd hígítóanyagokkal vagy vivőanyagokkal, adott esetben alkalmazhatunk felületaktív anyagokat, vagyis emulgeátorokat és/vagy diszpergálószeret és/vagy habosítószert. Ha inert töltőanyagként vizet alkalmazunk, akkor oldódást segítő szerként felhasználhatunk szerves oldószereket is.

Folyékony oldószereken, hígítószereken vagy vivőanyagokon előnyösen a következő vegyületeket értjük: aromás szénhidrogének, így xilol, toluol, vagy alkil-naftalinok, klórozott aromás vagy klórozott alifás szénhidrogének, így klór-benzol, klór-etilén vagy metilén-klorid, alifás szénhidrogének, így ciklohexán vagy paraffin, például ásványolaj frakciók, alkoholok, így butanol vagy glikol, valamint ezek étere és észtere, ketonok, így aceton, metil-etil-keton, metil-izobutil-keton vagy ciklohexanon, vagy erősen poláris oldószerek, így dimetil-formamid és dimetil-szulfid és/vagy víz.

Cseppfolyósított gáz halmazállapotú hígítószereken vagy vivőanyagokon azokat a folyadékokat értjük, amelyek normál hőmérsékleten és normál nyomáson gázhalmazállapotúak, így például aeroszolos hajtógázok, így halogénezett szénhidrogének, valamint bután, propán, nitrogén és szén-dioxid.

Szilárd vivőanyagként alkalmazhatunk örölt természetes ásványokat, így kaolint, agyagot, talkumot, krétát, kvarcot, attapulgit, montmorillonitot vagy diatómaföldet, és

örölt szintetikus anyagokat, így nagydiszperzitású kovasavat, alumínium-oxidot és szilikátot, szilárd vivőanyagként granulátumokhoz felhasználhatunk aprított és frakcionált természetes kőzeteket, így kalcitot, márványt, horzsakövet, szepiolitot és dolomitot, valamint szerves és szervetlen lisztekből készített szintetikus granulátumokat, és szervetlen és szerves anyagokból, így fűrészporból, kókuszdióhéjból, kukoricaszárból és dohányszárból készült granulátumokat.

Emulgeáló és/vagy habosító szerként alkalmazhatunk nemionos és anionos emulgeátorokat, így poli(oxi-etilén)-zsírsav-észtert, poli(oxi-etilén)-zsiralkohol-étert, például alkil-aril-poli(glikol-éter)-t, alkil-szulfonátokat, alkil-szulfátot, aril-szulfonátot valamint fehérje hidrolizátumot. Diszpergálószerként felhasználhatunk például ligninszulfitlúgot és metil-cellulózt.

Kötőanyagként alkalmazhatunk karboxi-metil-cellulózt és por, granulált vagy latex formájú természetes és szintetikus polimert, így gumiarábikumot, poli(vinil-alkohol)-t és poli(vinil-acetát)-ot. A készítményekben felhasználhatunk színezőszereket, így szervetlen pigmenteket, például vas-oxidot, titán-oxidot és szerves színezőanyagként, alkalmazhatunk alizarin-színezőanyagot, azo-színezőanyagokat vagy fém-ftálo-cianin-színezőanyagokat, és nyomelemeket, például vas-, mangán-, bór-, réz-, kobalt-, molibdén- és cinksókat.

A készítmények általában 0,5-90 tömeg% hatóanyagot tartalmazhatnak.

A találmány szerinti eljárással előállított hatóanyagokat felhasználhatjuk a kereskedelemben kapható készítményformában, vagy ezekből előállított felhasználásra kész formában, amelyet egyéb hatóanyagokkal keverve állítunk elő. Ilyen hatóanyagok lehetnek egyéb inszekticidek, sterilizálószer, akaricidek, nematocidek, fungicidek, növekedésszabályozó anyagok, vagy herbicidek. Inszekticidekhez tartoznak például a foszfátok, karbamátok, karboxilátok, klórozott szénhidrogének, fenil-karbamidok és mikroorganizmusokkal előállított biológiai hatóanyagok.

A találmány szerinti eljárással előállított hatóanyagokat felhasználhatjuk továbbá kereskedelemben kapható készítményként, vagy ezekből a készítményekből előállított olyan felhasználásra kész formaként, amelyeket egyéb szinergetikus hatású anyagokkal történő keveréssel állítunk elő. Szinergetikus anyagok azok a vegyületek, amelyek a hatóanyag hatását anélkül fokozzák, hogy a készítményhez adagolt szinergetikus szer maga is hatékony lenne.

A kereskedelemben kapható készítményekből előállított felhasználásra kész formában a hatóanyagtartalmat széles tartományban változtathatjuk. A felhasználásra kész formában az aktív vegyület koncentrá-

ciója 0,0000001-100 tömeg%, előnyösen 0,0001-1 tömeg%.

A vegyületeket szokásos módon a felhasználásra kész formának megfelelő módon alkalmazzuk.

Ha a készítményt higiéniai szektorban vagy termékraktárban előforduló kártevőkkel szemben alkalmazzuk, akkor a hatóanyagok fa és anyag felületeken kiemelkedő, hosszú ideig tartó maradék hatást mutatnak, valamint elmeszesedett felületeken alkáliakkal szemben jó ellenállóképességük van.

Találmányunkat korlátozás nélkül a következő példákkal szemléltetjük.

Előállítási példa

1. példa

1-(2-klór-5-piridil-metil)-2-nitro-imino-1,2-dihidropiridin előállítására

3,24 g 2-klór-5-klór-metil-piridint és 2,78 g 2-nitramino-piridint feloldunk 50 ml vízmentes etanolban, majd az oldathoz adunk 4,04 g trietil-amint. Az elegyet rövid ideig szobahőmérsékleten keverjük. Ezután visszafolyatós hűtő alatt 8 órán keresztül hevítjük.

A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtjük és jeges vízbe öntjük. A kiváló kristályokat szűrővel összegyűjtjük és etanolból átkristályosítjuk, így halványsárga 1-(2-klór-5-piridil-metil)-2-nitro-imino-1,2-dihidropiridint (2,3 g) állítunk elő.

Op.: 209-212 °C.

10 2. példa

1-(2-klór-5-piridil-metil)-2-ciáno-imino-1,2-dihidropirimidin előállítására

3,24 g 2-klór-5-klór-metil-piridinből, 2,4 g 2-ciánamino-pirimidinből, 3,04 g vízmentes kálium-karbonátból és 100 ml acetónitrilből elegyet készítünk, majd az elegyet visszafolyatós hűtő alatt állandó keverés közben 5 órán át keresztül hevítjük. Csökkentett nyomáson 50 ml acetónitrilt ledesztillálunk, majd a maradékot jeges vízbe öntjük. A kiváló kristályokat szűrővel összegyűjtjük és etanolból átkristályosítjuk. Ily módon szintelen kristályokat állítunk elő. A termék 1-(2-klór-5-piridil-metil)-2-ciáno-imino-1,2-dihidropirimidin (1,87 g).

Op.: 218-220 °C.

Az 1. táblázatban felsorolt találmány szerinti eljárással előállított vegyületeket az 1. és a 2. példa szerinti módon kaptuk.

1. táblázat

Vegy száma	W	R	N-oldat T C-oldal	Y	Z	Op. (°C) törésmutató
1	2-klór-piridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂	209-212 °C
2	2-klór-piridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH- CH ₃	=N-	NO ₂	188-190 °C
3	2-klór-piridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH- CH ₃	=N-	NO ₂	n _D ²⁰ 1.5939
4	2-klór-piridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH- Cl	=N-	NO ₂	84-85 °C
5	2-klór-piridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH- Br	=N-	NO ₂	210-217 °C
6	2-klór-piridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH- Br Br	=N-	NO ₂	229-2232 °C
7	2-klór-piridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH- CF ₃	=N-	NO ₂	159-160 °C
8	3-metil-5-izoxazolil	H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂	159-161 °C
9	2-klór-tiazol-5-il	H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂	87-88 °C
10	2-klór-piridin-5-il	H	-CH=CH-S-	=N-	NO ₂	219-220 °C
11	2-klór-piridin-5-il	H	-N=CH-S-	=N-	NO ₂	166-167 °C
12	2-klór-piridin-5-il	H	-N=C-S- CH ₃	=N-	NO ₂	180-183 °C
13	2-klór-piridin-5-il	H	-N=C-S- C ₂ H ₅	=N-	NO ₂	167-170 °C

Vegy száma	W	R	N-oldat T C-oldal	Y	Z	Op. (°C) törésmutató
14	2-klór-pi- ridin-5-il	H	CF_3 -N=C-S-	=N-	NO ₂	178~180 °C
15	2-klór-pi- ridin-5-il	H	Cl -CH=C-CH=N-	=N-	NO ₂	90~95 °C
16	2-klór-pi- ridin-5-il	H	Cl -N=C-CH=CH-	=N-	NO ₂	n _D ²⁰ 1.6335
17	3-metil-5- -izoxazolil	H	-CH=CH-S-	=N-	NO ₂	224~227 °C
18	3-metil-5- -izoxazolil	H	CH_3 -N=C-S-	=N-	NO ₂	137~140 °C
19	2-klór-tia- zol-5-il	H	CH_3 -N=C-S-	=N-	NO ₂	122~124 °C
20	2-klór-pi- ridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN	184~186 °C
21	2-klór-pi- ridin-5-il	H	Cl -CH=C-CH=CH-	=N-	CN	215~219 °C
22	2-klór-pi- ridin-5-il	H	Cl Cl -CH=C-CH=C-	=N-	CH	
23	2-klór-pi- ridin-5-il	H	-CH=CH-S-	=N-	CN	151~154 °C
24	2-klór-pi- ridin-5-il	H	-N=CH-S-	=N-	CN	122~124 °C
25	2-klór-pi- ridin-5-il	H	-CH=CH-CH=N-	=N-	CN	218~220 °C
26	2-klór-tia- zol-5-il	H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN	218~219 °C
27	2-metil-pi- ridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂	
28	2-fluor-pi- ridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂	
30	2-bróm-piri- din-5-il	H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂	
38	2-fluor-pi- ridin-5-il	H	-CH=CH-CH=N-	=N-	NO ₂	
41	2-fluor-tia- zol-5-il	H	-CH=CH-S-	=N-	NO ₂	
42	2-klór-tia- zol-5-il	H		=N-	NO ₂	
49	2-fluor-piri- din-5-il	H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN	
55	3-metil-5- -izoxazolil	H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN	
62	2-klór-tia- zol-5-il	H	-CH=CH-S-	=N-	CN	
64	3-metil-5- -izoxazolil	H	-CH=CH-CH=N-	=N-	CN	
69	2-klór-pi- ridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH-	=CH-	NO ₂	
71	3-metil-5- -izoxazolil	H	-CH=CH-CH=CH-	=CH-	NO ₂	
72	2-klór-tia- zol-5-il	H	-CH=CH-CH=CH-	=CH-	NO ₂	
74	2-klór-pi- ridin-5-il	H	-CH=CH-CH=N-	=CH-	NO ₂	
75	2-klór-pi- ridin-5-il	H	-CH=N-CH=CH-	=CH-	NO ₂	
77	2-klór-tia- zol-5-il	H	-CH=N-CH=CH-	=CH-	NO ₂	
78	2-klór-pi- ridin-5-il	H	-CH=CH-S	=CH-	NO ₂	
79	2-klór-tia- zol-5-il	H	-CH=CH-S-	=CH-	NO ₂	

Vegy száma	W	R	N-oldat T C-oldal	Y	Z	Op. (°C) törésmutató
80	2-klór-pi-ridin-5-il	H	-CH=CH-NH-	=CH-	NO ₂	
81	2-klór-pi-ridin-5-il	H	-CH=CH-CH=CH-	=CH-	CN	
82	2-klór-pi-ridin-5-il	H	-CH=CH-CH=N-	=CH-	CN	
83	2-bróm-pi-ridin-5-il	H	-CH=CH-CH=N-	=CH-	CN	
85	2-klór-pi-ridin-5-il	H	-CH=CH-NH-	=CH-	CN	
87	2-klór-pi-ridin-5-il	H	-CH=CH-S-	=CH-	CN	
88	2-klór-pi-ridin-5-il	H	-CH=CH-NH-	=N-	NO ₂	186-189 °C
89	2-klór-tia-zol-5-il	H	-CH=CH-NH-	=N-	NO ₂	156-157 °C

Formálási példák

1. Porozószer

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 5 tömegrész 1. példa szerinti hatóanyagot 95 tömegrész természetes köliszttel elkeverünk és porfinomságúra őrölünk. A kapott készítményt a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok életterébe szórjuk.

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 50 tömegrész 2. példa szerinti hatóanyagot 1 tömegrész dibutil-naf-talin-szulfonáttal, 4 tömegrész nátrium-lig-nin-szulfonáttal, 8 tömegrész magas diszperzításfokú kovasavval és 37 tömegrész természetes köliszttel elkeverünk, és porrá őrölünk. Felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük, hogy a keletkező ke-verék a hatóanyagot a kívánt koncentráció-ban tartalmazza.

3. Emulgeálható koncentrátum

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 25 tömegrész 1. példa szerinti hatóanyagot 55 tömegrész xilol és 10 tömegrész ciklohexanon keverékében felol-dunk. Emulgeátorként 10 tömegrész dodecil-benzol-szulfonsavas kalcium és nonil-fenol-poli-(glikol-éter) keveréket adunk hozzá. Felhasználás előtt az emulgeálható koncentrá-tumot annyi vízzel hígítjuk, hogy a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrá-cióban tartalmazza.

4. Granulátum

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 91 tömegrész 0,5-1,0 mm szemcseméretű homokhoz 2 tömegrész orsó-olajat és 7 tömegrész porított, 75 tömegrész

2. példa szerinti hatóanyagból és 25 tömeg-rész természetes köliszttől készült ható-anyag-keveréket adunk. A keveréket megfe-lelő keverőberendezésben addig kezeljük, amíg egyenletes, szabadon folyó és pormen-tes granulátum nem keletkezik. A granulátu-mot a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok életterébe szórjuk.

5. Nedvesíthető por (diszpergálható)

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 90 tömegrész 2. példa szerinti hatóanyagot 1 tömegrész dibutil-naf-talin-szulfonáttal, 2 tömegrész lignin-szulfo-náttal, 2 tömegrész magas diszperzításfokú kovasavval és 5 tömegrész természetes kö-liszttel elkeverünk, és porrá őrölünk. Fel-használás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük, hogy a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartal-mazza.

45

Biológiai példák

Összehasonlító vegyületek:

50 A 29570/1975. számú japán közrebocsá-tási iratból ismert A-1, A-2 és A-3, valamint a J. Med. Chem. 1971, 14. kötet, 988-990. ol-dalon megadott B-1 képletű vegyület.

55

3. példa (hatástani vizsgálat)

Szerves foszfortartalmú készítményekkel szemben rezisztens Nephrotetix cincticeps-szel végzett vizsgálat

60

Vizsgálati készítmény előállítása:

Oldószer: 3 tömegrész xilol

Emulgeátor: 1 tömegrész poli(oxi-etilén)-al-kil-fenil-éter

65

Célszerű hatóanyagkészítmény előállításához összekeverünk 1 tömegrész hatóanyagot a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral. Az elegyet vízzel egy előre meghatározott koncentrációra hígítjuk.

Vizsgálati eljárás:

12 cm átmérőjű cserepekben termesztett 10 cm magas rizs növényeket cserepenként 10 ml vízzel hígított hatóanyagkészítménnyel bepermetezzük. Miután a felszört vegyszer megszáradt, minden egyes cserép fölé 7 cm átmérőjű és 14 cm magas drótkosarat helyezünk, és a drótkosár alá 30 kifejlett nőnemű Nephotettix cincticeps-et helyezünk, amely szerves foszfortartalmú készítményekkel szemben rezisztens. A cserepeket állandó hőmérsékletű helyiségben tartjuk, majd 24 óra elteltével az elpusztult rovarok számát meghatározzuk, és kiszámoljuk a pusztulási rátát.

Ebben a vizsgálatban 8 ppm hatóanyag koncentrációnál 100%-os pusztulási rátát kaptunk az 1., 2., 8., 10., 20., 23., 25., 26. számú vegyületeknél. A vizsgálatban összehasonlító vegyületként alkalmazott 40 ppm A-1, A-3 és B-1 képletű vegyületek, valamint a 8 ppm A-2 összehasonlító vegyület hatástalannak bizonyult.

4. példa (hatástani vizsgálat)

A 3. példában leírtak szerint egy előre meghatározott koncentrációjú, vízzel hígított hatóanyagkészítményt állítunk elő, amelyet 12 cm átmérőjű cserepekben termesztett körülbelül 10 cm magas rizspalántákra hordunk. Minden egyes cserépbe 10 ml hatóanyag készítményt porlasztunk. Miután a felszört vegyszer megszáradt, minden egyes cserepet 7 cm átmérőjű és 14 cm magas drótkosárral befedünk, majd a drótkosarak alá 30 kifejlett nőnemű Nilaparvata lugens-et helyezünk. A cserepeket inkubátorban tároljuk, és 2 nap múlva meghatározzuk az elpusztult rovarok számát. Kiszámoljuk a pusztulási rátát.

Hasonló módon meghatározzuk a pusztulási rátát Sogatella furcifera és a szerves foszforvegyületekkel szemben rezisztens Lao-dolphax striatellus esetében is.

Ebben a vizsgálatban például a N. lugens, L. striatellus és S. furcifera kártevőkkel szemben 40 ppm hatóanyagkoncentráció esetén 100%-os pusztulási rátát tapasztaltunk az 1, 2, 8 és 10. számú vegyületek vizsgálatkor. Összehasonlító vegyületként A-1, A-2, A-3 és B-1 képletű vegyületeket alkalmaztunk, amelyek a vizsgálat során vagy hatástalannak, vagy elenyészően csekély hatásúnak bizonyultak.

5. példa (hatástani vizsgálat)

A Myzus persicae (zöld őszibarack levéltetvek)-kel végzett vizsgálat, amely a szerves foszfortartalmú vegyületekkel és karbamáttartalmú vegyületekkel szemben rezisztens.

Vizsgálati eljárás:

15 cm átmérőjű nagy cserepekben termesztett körülbelül 20 cm magas padlizsán palántákra helyezünk zöld őszibarack levéltetveket (körülbelül 200 levéltetű/palánta). 1 nappal a kártevők kihelyezése után bepermetezzük a növényeket a 3. példa szerint előállított vízzel hígított hatóanyagkészítmény meghatározott mennyiségével. Beporlasztás után a növényeket 28 °C hőmérsékletű üvegházba helyezjük. A porlasztás után 24 órával kiszámoljuk a pusztulási rátát. A vizsgálatot minden egyes vegyületre kétszer megismételjük.

Ebben a vizsgálatban 200 ppm hatóanyag koncentrációnál 100%-os pusztulási rátát tapasztaltunk az 1., 2., 8. és 10. számú vegyületeknél. Az összehasonlító vegyületként alkalmazott A-1, A-2, A-3 és B-1 képletű vegyületek a Myzus persicae kártevővel szemben vagy hatástalanok vagy csekély hatásúak voltak.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

35

1. Inszekticid készítmények, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,5-90 tömeg% mennyiségben egy (I) általános képletű heterociklusos vegyületet tartalmaznak - a kép-

40

W jelentése halogénatommal egyszerűen helyettesített piridin-5-il-csoport, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal egyszerűen helyettesített izoxalol-5-il-csoport vagy halogénatommal egyszerűen helyettesített tiazol-5-il-csoport,
R jelentése hidrogénatom,
Y jelentése nitrogénatom,
Z jelentése nitrocsoport vagy cianocsoport, és

50

T jelentése a kapcsolódó nitrogén és szénatommal együtt adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal vagy trifluor-metil-csoporttal egyszerűen vagy halogénatommal egyszerűen vagy kétszeresen helyettesített 1,2-dihidropiridinil-, 2,3-dihidro-tiazolil-, 2,3-dihidro-1,3,4-tiadiazolil-, 1,2-dihidropirimidinil-, 1,6-dihidropiridazinil- vagy 2,3-dihidroimidazolilcsoport -

60

inert töltőanyagok így folyékony oldószerek, előnyösen xilol és/vagy szilárd vivóanyagok, előnyösen természetes köliszt és/vagy felületaktív anyagok, így emulgeálószer, előnyösen nonil-fenol-poli-(glikol-éter) és/vagy

65

diszpergálószer, előnyösen nátrium-lignin-szulfonát mellett.

2. Eljárás az (I) általános képletű heterociklusos vegyületek előállítására - a képletben

- W jelentése halogénatommal egyszeresen helyettesített piridin-5-il-csoport, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal egyszeresen helyettesített izoxalol-5-il-csoport vagy halogénatommal egyszeresen helyettesített tiazol-5-il-csoport; 10
- R jelentése hidrogénatom;
- Y jelentése nitrogénatom;
- Z jelentése nitrocsoporthoz vagy cianocsoport; 15
- T jelentése a kapcsolódó nitrogén és szénatommal együtt adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal vagy trifluor-metil-csoporttal egyszeresen vagy halogénatommal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített 1,2-dihidropiridinil-, 2,3-dihidro-tiazolil-, 2,3-dihidro-1,3,4-tiadiazolil-, 1,2-dihidropirimidinil-, 1,6-dihidropiridizanil- vagy 2,3-dihidroimidazolil-csoport 25

azzal jellemezve, hogy egy (II) általános képletű vegyületet - a képletben Y, Z és T jelentése a már megadott -

egy (III) általános képletű vegyülettel - a képletben

R és W jelentése a már megadott

M jelentése halogénatom

közömbös oldószer és bázis jelenlétében reagáltatjuk. 35

3. A 2. igénypont szerinti eljárás az 1-(2-klór-5-piridil-metil)-2-nitro-imino-1,2-dihidropiridin,

1-(2-klór-5-piridil-metil)-5-metil-2-nitro-imino-1,2-dihidropiridin, 40

1-(3-metil-5-izoxazolil-metil)-2-nitro-imino-1,2-dihidropiridin,

3-(2-klór-5-piridil-metil)-2-nitro-imino-4-tiazolin, 45

1-(2-klór-5-piridil-metil)-2-ciano-imino-1,2-dihidropiridin,

1-(2-klór-5-piridil-metil)-2-ciano-imino-1,2-dihidropirimidin és

1-(2-klór-5-tiazolil-metil)-2-ciano-imino-1,2-dihidropiridin előállítására, azzal jellemezve, 50

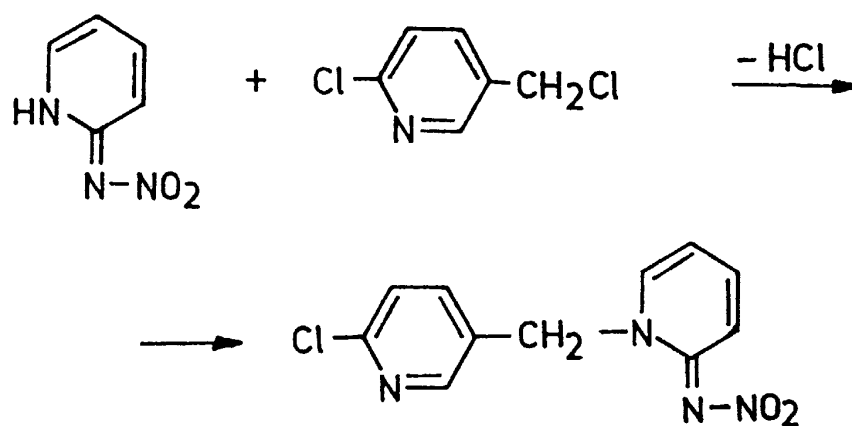
hogy a megfelelő kiindulási vegyületeket alkalmazzuk.

Országos Találmányi Hivatal, Budapest - A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
R-4939 - KJK

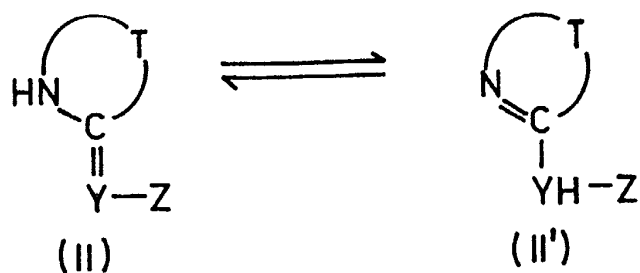
90.2968.66-13-2 Alföldi Nyomda Debrecen - Felelős vezető: Szabó Viktor vezérigazgató

Int Cl⁵ A 01 N 43/58
A 01 N 43/76
A 01 N 43/78
A 01 N 43/80
A 01 N 43/82
C 07 D 419/06
C 07 D 207:32
C 07 D 231:06
C 07 D 233:56
C 07 D 237:06
C 07 D 239:24
C 07 D 261:06
C 07 D 275:02
C 07 D 271:04
C 07 D 285/06

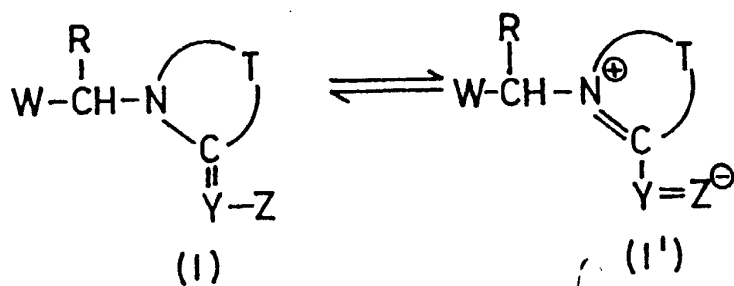
A reakcióvázlat



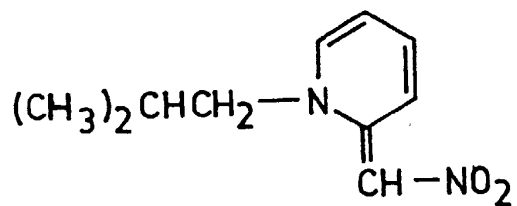
B ábra



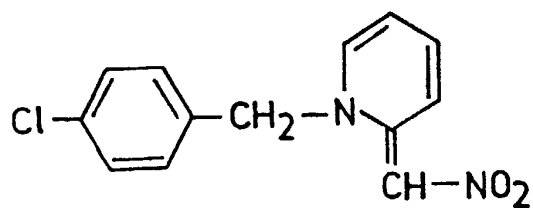
C ábra



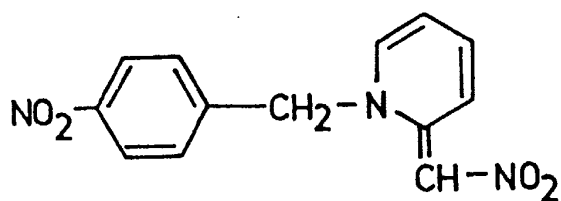
Int C1⁵ A 01 N 43/58
 A 01 N 43/76
 A 01 N 43/78
 A 01 N 43/80
 A 01 N 43/82
 C 07 D 419/06
 C 07 D 207:32
 C 07 D 231:06
 C 07 D 233:56
 C 07 D 237:06
 C 07 D 239:24
 C 07 D 261:06
 C 07 D 275:02
 C 07 D 271:04
 C 07 D 285/06



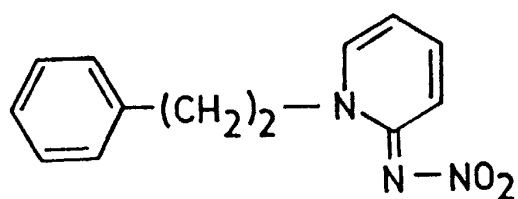
(A-1)



(A-2)



(A-3)



(B-1)

Int Cl⁵ A 01 N 43/58
 A 01 N 43/76
 A 01 N 43/78
 A 01 N 43/80
 A 01 N 43/82
 C 07 D 419/06
 C 07 D 207:32
 C 07 D 231:06
 C 07 D 233:56
 C 07 D 237:06
 C 07 D 239:24
 C 07 D 261:06
 C 07 D 275:02
 C 07 D 271:04
 C 07 D 285/06

