ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

(11) Nr. brevet: 112860 B1

(51) Int.Cl.[6] C 07 C 281/02;
C 07 C 281/06; C 07 C 281/20;
C 07 C 337/06; C 07 C 311/49;
C 07 F 9/24; C 07 D 307/91;

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotarârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-00851**

(22) Data de depozit: **17.11.1992**

(30) Prioritate: **22.11.1991 US 796,506;**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.01.1998 BOPI nr. **1/1998**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfectionare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. **US 92 / 09855 17.11.1992**

(87) Publicare internațională:
Nr. **WO 93/10083 27.05.1993**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4725302; C hemical Abstracts vol. 108 (19/:163380 d;) 105 (17/:152686 c)

(71) Solicitant: **UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, INC., MIDDLEBURY, US; UNIROYAL CHEMICAL LTD./UNIROYAL CHEMICAL LTEE, ELMIRA, CA;**

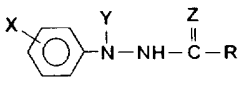
(73) Titular: **UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, INC., MIDDLEBURY, US; UNIROYAL CHEMICAL CO./UNIROYAL CHEMICAL CIE, ELMIRA, CA;**

(72) Inventatori: **DEKEYSER MARK ACHIEL, WATERLOO, ONTARIO, CA; MCDONALD PAUL THOMAS, NEW HAVEN, US;**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A. (AGENȚIE PENTRU BREVETE, DESENE, MĂRCI ȘI TRANSFER TEHNOLOGIE) BUCUREȘTI**

(54) DERIVAȚI DE FENILHIDRAZINĂ, COMPOZIȚIE PESTICIDĂ ȘI METODĂ PENTRU CONTROLUL PESTELOR

(57) Rezumat: Invenția se referă la derivați de fenilhidrazină, cu formula generală I:



(I)

în care X este fenil, fenilalcoxi inferior, fenoxi eventual substituit, Y este H, alcanoil inferior, haloalcanoil inferior, dialcoxifosforil, alchilaminocarbonil, haloachilsulfonil, R este alchil-inferior, alcoxi inferior, cicloalcoxi inferior, haloalchil, alcoxialchil, Z este O sau S, la compoziție pesticidă care îi contine si la o metodă pentru controlul pestelor indezirabile.

Revendicări: 4

RO 112860 B1

Prezenta invenție se referă la derivați de fenilhidrazină, care manifestă activitate ca insecticide, acaricide și nematocide, la compoziții pesticide, precum și la o metodă de control al pestelor, care folosește asemenea compuși sau compoziții.

Distrugerile provocate de insecte, acaride și nematode prezintă o problemă serioasă pentru agricultură. O largă varietate de culturi necesită protecție față de nematode, acaride și insecte, incluzând culturi valoroase, cum sunt fasolea soia, porumbul, arahidele, bumbacul, lucerna, orezul și tutunul. In plus, vegetale, cum sunt roșiile, cartoful, sfecla de zahăr, morcovii, mazărea și altele asemenea, precum și fructele, nucile, culturi decorative și răsaduri, cum sunt merele, piersicile, migdalele, fructele citrice și strugurii, pot necesita, de asemenea, protecție față de ravagiile produse de aceste peste.

In mod consecvent, dezvoltarea de pesticide noi, mai eficiente, incluzând insecticide, acaricide și nematocide, reprezintă o activitate științifică neîntreruptă. In special, este de mare interes dezvoltarea de pesticide, care sunt mai eficiente atât ca ovicide, cât și ca larvicide.

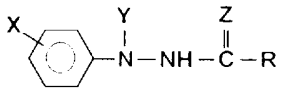
Astfel, se cunosc fenilhidrazine și feniloxadiazolinone utilizabile ca pesticide (**US 4725302**).

Chemical Abstracts vol 108 (19): 103280 d se referă la alchilfenil-hidrazincarboxilați utilizați ca acaricide, iar Chemical Abstracts vol 105 (17): 152686 c se referă la diferite fenilhidrazine cu activitate împotriva insectelor.

Sunt cunoscuți, de asemenea, 2,3-dihidrobenzofurani 7-substituiți, utilizabili ca pesticide sau intermediari chimici (**EP, A, 0067471**). Derwent Abstract 88-312695/44 se referă la arilhidrazide ale acidului trifluoroacetic, cu activitate fungicidă, bactericidă, acaricidă și antiseptică.

Invenția de față lărgește gama derivaților pesticizi, pe bază de hidrazine, cu compuși cu proprietăți superioare ca

pesticide, care prezintă structura chimică corespunzătoare formulei generale I:



(I)

inferior, fenoxi sau benzil, inelul fenil al fiecărui substituent fiind, eventual, substituit cu unul sau mai mulți atomi de halogen, nitro, alchil inferior, alcoxi inferior, haloalchil inferior sau dialchilamino; sau b) un substituent din grupa a) și unul sau mai mulți substituenți, aleși dintre alcoxi C_1-C_4, halogen, alchil inferior și alchiltio inferior; Y reprezintă un atom de hidrogen, o grupare alcanoil C_1-C_4, haloalcanoil C_1-C_4, dialcoxifosforil, alchilaminocarbonil, haloalchilsulfonil sau alcoxi(C_1-C_4)carbonil și R reprezintă un atom de hidrogen, o grupare alchil C_1-C_{12}, alcoxi C_1-C_6, cicloalcoxi C_3-C_6, haloalchil, alcoxialchil, arilalcoxi, alchenil, alchiltio, alcoxicarbonil, alchilamino, heteroaril, arilalchil, haloalcoxi, ariloxi sau cicloalchil C_3-C_6 și Z reprezintă O sau S, cu condiția ca atunci când X este fenil, R nu reprezintă alchilamino sau alcoxicarbonil.

Invenția constă și într-o compoziție pesticidă, constituită dintr-o cantitate eficientă din punct de vedere al efectului pesticid, din derivați de fenilhidrazină cu formula generală I, de la 0,1 până la 95%, în greutate, împreună cu un material de suport acceptabil.

Invenția de față constă, de asemenea, și într-o metodă pentru controlul pestelor indezirabile, care cuprinde aplicarea pe locul care urmează a fi protejat, a unei cantități eficiente din punct de vedere al efectului pesticid, de derivați de fenilhidrazină cu formula generală I, cu o concentrație pe unitate de suprafață de 0,000001 kg/m² până la 0,05 kg/m², de preferință, de 0,00001 kg/m² până la 0,001 kg/m².

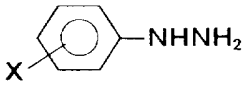
Invenția prezintă avantaje prin aceea că, se obțin compuși noi, cu proprietăți pesticide superioare.

Dintre compușii cu formula generală I sunt preferați cei în care X

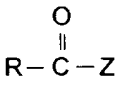
reprezintă fenil sau fenil și alcoxi C_1-C_4; Y reprezintă hidrogen sau $COCF_3$;R reprezintă CF_3, alchil C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4 sau cicloalchil C_3-C_6 și Z este O.

Dintre compușii cu formula generală I sunt preferați cei în care Y este hidrogen sau $COCF_3$.

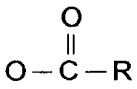
Compușii cu formula generală I pot fi preparați prin reacția dintre o fenilhidrazină substituită:



și un agent de acilare



în care Z este halogen sau



și un echivalent de acceptor de acid clorhidric, cum este piridina, într-un solvent, cum este toluenul. Produsul acestei reacții poate fi, mai departe, acilat sau transformat prin oxidare cu un agent oxidant cum este Pd/aer.

Se dau în continuare mai multe exemple de preparare a compușilor cu formula generală I.

Exemplul 1. *Prepararea clorhidratului de (4-metoxi-[1,1'-bifenil]-3-il) hidrazinei (intermediar)*

La 25 g de 5-fenil-o-anisidină se adaugă 250 ml apă și 450 ml soluție concentrată de acid clorhidric, iar soluția, sub agitare, este răcită până la temperatura de 0°C. Se adaugă apoi, prin picurare, o soluție de 8,6 g nitrit de sodiu în 20 ml apă, menținând temperatura la 0°C. După completarea adăugării, amestecul este agitat la temperatura de 0°C, timp de 1 h. La amestecul de reacție se adaugă o soluție de 113 g de clorură stanoasă, în 200 ml soluție concentrată de acid clorhidric, răcită la -20°C, după care amestecul este agitat din nou, timp de 1 h. Amestecul este apoi filtrat prin sucțiune, iar produsul solid rezultat este lăsat să se usuce peste noapte. Produsul solid este dizolvat în apă fierbinte, filtrat prin gravitație și filtratul este răcit cu gheață. Produsul solid cristalizat este apoi filtrat sub vacuum și lăsat să se usuce peste noapte. Produsul obținut este constituit din 26 g clorhidrat de (4-metoxi-[1,1'-bifenil]-3-il)hidrazină.

Exemplul 2. *Prepararea 2-(4-metoxi-[1,2'-bifenil]-3-il)-hidrazidei acidului propanoic(Compus 18).*

La 5 g de produs obținut în exemplul 1, se adaugă 100 ml apă și 40 ml soluție de hidroxid de sodiu 10%, iar amestecul este lăsat sub agitare, timp de 1 h, la temperatura camerei. Amestecul este apoi extras cu eter, iar extractul de eter este uscat peste sulfat de sodiu, timp de 1/2 h. Extractul eteric este apoi filtrat și evaporat sub presiune redusă, obținându-se 4,6 g de intermediar (4-metoxi-[1,1'-bifenil]-3-il)hidrazină.

La 4,6 g din intermediarul de mai sus, se adaugă 150 ml de toluen și 1,58 g piridină, iar soluția este agitată și răcită până la temperatura de 0 C. Se adaugă apoi prin picurare 1,84 g de clorură de propionil. După adăugarea clorurii de propionil, soluția este agitată timp de 1h la temperatura de 0 C. Soluția este spălată de două ori, de fiecare dată cu 100 ml apă. Fracțiunea apoasă este recuperată și extrasă cu toluen. Fracțiunile de toluen de la extracție sunt reunite și evaporate sub presiune redusă. Produsul solid rezultat este spălat cu hexan și filtrat. Produsul obținut reprezintă 3,4 g de 2-(4-metoxi-[1,2'-bifenil]-3-il)-hidrazida acidului propanoic.

Exemplul 3. *Prepararea 2-(4-metoxi-[1,1'-bifenil]-3-il)-2-(trifluoroacetil) hidrazidei acidului propanoic (Compus 73)*

La 2,25 g produs obținut din exemplul 2 se adaugă 150 ml de clorură de metilen. Soluția este agitată și răcită la temperatura de 0°C. Se adaugă prin picurare 1,75 g de anhidridă trifluoroacetică, balonul este închis și amestecul este lăsat sub agitare, peste noapte.

Solventul este apoi evaporat sub presiune redusă și se obține un produs solid care este spălat cu hexan și filtrat. Produsul final obținut reprezintă 2,7 g de 2-(4-metoxi-[1,1'-bifenil]-3-il)-2-(trifluoroacetil)hidrazida acidului propanoic, cu punct topire 126°C

Exemplul 4. *Prepararea clorhidratului de 4-bromo-[1,1'-bifenil]-3-il)hidrazinei(intermediar)*

La 4 g de 4-bromo-[1,1'-bifenil]-3-amină se adaugă 25 ml apă și 50 ml soluție concentrată de acid clorhidric, sub agitare. Soluția este răcită până la temperatura de 0°C. Se adaugă apoi o soluție de 1,1 g azotit de sodiu în 6 ml apă, prin picurare, iar temperatura este menținută la 0°C. După completarea adăugării, amestecul este agitat la temperatura de 0°C, timp de 1h. La amestecul de reacție se adaugă o soluție de 20 g de clorură stanoasăîn 20 ml soluție concentrată de acid clorhidric, răcită la temperatura de -20°C și apoi amestecul este agitat din nou, timp de 1 h. Precipitatul este apoi filtrat sub secțiune, iar produsul solid rezultat este lăsat să se usuce peste noapte. Produsul obținut, clorhidratul de 4-bromo-[1,1'-bifenil]-3-il)hidrazină, este utilizat în reacțiile următoare fără purificare ulterioară.

Exemplul 5.*Prepararea 2-(4-bromo-[1,1'-bifenil]-3-il)hidrazincarboxilatului de izopropil(Compus 139)*

La produsul obținut în Exemplul 4 se adaugă 100 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu 10% și amestecul se agită timp de 30 min, la temperatura de 10°C. Amestecul este apoi extras cu eter, uscat peste sulfat de sodiu, timp de 2 h și evaporat, obținându-se 3 g de 4-bromo-[1,1'-bifenil]-3-il)hidrazină. La 3 g de hidrazină se adaugă 100 ml toluen și 1,5 g piridină, iar amestecul rezultat este răcit pe baie cu gheață. Se adaugă, prin picurare, 12 ml soluție 1M de cloroformiat de izopropil în toluen. După adăugare, soluția este lăsată sub agitare, peste noapte, la temperatura camerei. Soluția este apoi spălată de două ori, de fiecare dată cu 100 ml apă, este uscată peste sulfat de sodiu, timp de 2 h și evaporată sub presiune redusă.

Produsul solid rezultat este spălat cu hexan și recristalizat din toluen. Produsul obținut reprezintă 3 g de 2-(4-bromo-[1,1'-bifenil]-3-il)hidrazincarboxilat de izopropil, cu punct de topire 107-108°C.

Exemplul 6. *Prepararea (4-bromo-[1,1'-bifenil]-3-il)diazencarboxilatului de izopropil(Compus 161)*

La 1,7 g de produs obținut în Exemplul 4 se adaugă 100 ml toluen și 0,4 g paladiu pe cărbune activ. Amestecul este agitat peste noapte la temperatura camerei, apoi este filtrat, iar toluenul este evaporat sub presiune redusă. Produsul obținut reprezintă 1,5g (4-bromo-[1,1'-bifenil]-3-il) diazencarboxilat de izopropil, sub formă de ulei de culoare roșie.

Exemplul 7. *Prepararea 2-metoxi-3-dibenzofuranilhidrazinei (intermediar)*

La 10 g de 3-amino-2-metoxidibenzofuran se adaugă 100 ml apă și 50 ml soluție concentrată de acid clorhidric, sub agitare. Soluția este răcită până la temperatura de 0°C. Se adaugă apoi, prin picurare, o soluție de 3,5 g de azotit de sodiu în 15 ml apă, menținându-se o temperatură de 0 C. După completarea adăugării, amestecul este agitat la temperatura de 0°C timp de 1 h. O soluție de 40 g clorură stanoasă

în 50 ml de soluție concentrată de acid clorhidric, răcită la temperatura de -20°C, este adăugată la amestecul de reacție, iar amestecul este agitat timp de 1 h.

Precipitatul este apoi filtrat prin suctiune, iar produsul solid rezultat este adăugat la o soluție de 70 g hidroxid de sodiu în 500 ml apă, răcită într-o baie de gheață. Amestecul este apoi extras cu eter, este uscat peste sulfat de sodiu timp de 2 h și este evaporat până la solid. Produsul solid este spălat cu hexan, obținându-se 7 g de 2-metoxi-3-dibenzofuranilhidrazină, cu punct topire 113-15°C.

Exemplul 8. *Prepararea 2-(2-metoxi-3-dibenzofuranil) hidrazincarboxilatului de izopropil(Compus 141)*

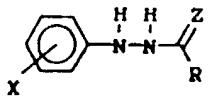
La 2,3 g de produs obținut în exemplul 7, se adaugă 100 ml toluen și 1 g de piridină, iar amestecul rezultat este răcit pe o baie cu gheață. Se adaugă, apoi, prin picurare, 10 ml soluție 1M de cloroformiat de izopropil în toluen. După terminarea adăugării, soluția este lăsată sub agitare, peste noapte, la temperatura camerei.

Soluția este apoi spălată de două ori, de fiecare dată cu o cantitate de 100 ml apă, este uscată peste sulfat de sodiu, timp de 2 h și apoi este evaporata sub presiune redusă. Produsul solid rezultat este spălat cu hexan și recristalizat din toluen. Produsul obținut reprezintă 2 g de 2-(2-metoxi-3-dibenzofuranil) hidrazincarboxilat de izopropil, cu punct topire 178°C.

Exemplul 9. *Prepararea 2-(2-metoxi-3-dibenzofuranil) diazencarboxilatului de izopropil(Compus 157)*

La 1,4 g de produs obținut în exemplul 7, se adaugă 100 ml toluen si 0,3 g paladiu pe cărbune activ. Amestecul este agitat peste noapte, la temperatura camerei, este filtrat, iar toluenul este îndepărtat prin evaporare la presiune redusă. Produsul obținut reprezintă 1,2 g de 2-(2-metoxi-3-dibenzofuranil)diazencarboxilat de izopropil, sub formă de ulei de culoare roșie.

Compușii prezentați în tabelele 1 - 4 și numerotați de la 1 la 161 sunt preparați folosind esențial aceleași procedee ca cele arătate în exemplele de mai sus. Atunci când reactanții nu au fost disponibili comercial, aceștia au fost sintetizați prin metode cunoscute în domeniu. Fiecare dintre compușii astfel preparați sunt caracterizați prin parametrii RMN.



Tabelul 1

Compus	X	R	Z	RMN conform notelor 1 ($CDCl_3$)
1	2-C6H5	CH3	O	s(3)1.9; m(10)6.8-7.5; bs(1)9.9
2	2-C6H5	OCH3	O	s(3)3.6; s(1)6.5; m(9)6.8-7.5; bs(1)9.1
3	2-C6H5	OCH2CH3	O	t(3)1.2; q(2)4.0; s(1)6.5; m(9)6.7-7.5; bs(1)9.0
4	2-C6H5	C(CH3)3	O	s(9)1.2; m(10)6.8-7.5; bs(1)9.7
5	2-C6H5	C5H9-c	O	m(8)1.4-1.8; m(1)2.4-2.8; d(1)6.5; m(9)6.7-7.5; d(1)9.8
6	2-C6H5	OCH2C6H5	O	s(2)5.1; s(1)6.5; m(14)6.8-7.5; s(1)9.8
7	2-C6H5	OCH(CH3)2	O	d(6)1.2; m(1)4.9; bs(1)5.9; bs(1)6.3; m(9)6.8-7.5
8	3-C6H5	CH3	O	s(3)2.0; m(9)6.8-7.5; bs(1)8.7; bs(1)9.

Tabelul 1 (continuare)

Compus	X	R	Z	RMN pentru Tabel 1 ($CDCl_3$)
9	2-CH3O,5-C6H5	CH2Cl	O	s(3)3.8; s(2)3.9; m(9)6.9-7.6; bs(1)9.8
10	2-CH3O,5-C6H5	OCH3	O	s(3)3.7; s(3)3.8; bs(1)6.2; m(9)6.7-7.5
11	2-CH3O,5-C6H5	OCH2CH3	O	t(3)1.2; s(3)3.8; q(2)4.2; bs(1)6.3; bs(1)6.4; m(8)6.7-7.5
12	2-CH3O,5-C6H5	CH2CH2CH3	O	t(3)0.9; m(2)1.5; t(2)2.2; s(3)3.8; m(9)6.8-7.5; d(1)9.8
13	2-CH3O,5-C6H5	CH(CH3)2	O	d(6)0.9; m(1)2.9; s(3)3.8; m(9)6.8-7.5 bs(1)9.8
14	2-CH3O,5-C6H5	C(CH3)3	O	s(9)1.1; s(3)3.8; m(9)6.8-7.5; bs(1)9.8
15	2-CH3O,5-C6H5	OCH2C6H5	O	s(3)3.9; s(2)5.0; m(2)6.4; m(8)6.9-7.6
16	2-CH3O,5-C6H5	CH2OCH3	O	s(3)3.3; s(3)3.8; s(2)4.0; bs(1)6.5; m(8)6.7-7.5; bs(1)8.3
17	2-CH3O,5-C6H5	C(CH3)=CH2	O	s(3)2.0; s(3)3.8; s(1)5.2; s(1)5.7; bs(1)6.5; m(8)6.7-7.5; bs(1)8.3
18	2-CH3O,5-C6H5	CH2CH3	O	t(3)1.2; q(2)2.3; s(3)3.8; bs(1)6.5; m(8)6.8-7.5; bs(1)8.3

Tabelul 1 (continuare)

Compus	X	R	Z	RMN pentru Tabel 1 ($CDCl_3$)
19	2-CH3O,5-C6H5	$O(CH_2)_3CH_3$	O	t(3)0.9; m(4)1.5; s(3)3.8; t(2)4.1; bs(1)6.5; m(8)6.8-7.5
20	2-CH3O,5-C6H5	OCH2CH2CH3	O	t(3)0.9; m(2)1.6; s(3)3.8; t(2)4.1; bs(1)6.3; bs(1)6.5; m(8)6.8-7.5
21	2-CH3O,5-C6H5	$OCH_2CH(CH_3)_2$	O	d(6)0.9; m(1)1.9; s(3)3.8; d(2)3.9; bs(1)6.3; bs(1)6.6; m(8)6.8-7.5
22	2-CH3O,5-C6H5	NHC3H7	S	t(3)1.0; m(2)1.7; q(2)3.6; s(3)3.9; s(1)6.5; m(9)6.8-7.5; s(1)8.5
23	2-CH3O,5-C6H5	CO2CH2CH3	O	t(3)1.2; s(3)3.8; q(2)4.2; m(8)6.8-7.5; bs(1)8.3; bs(1)9.8
24	2-CH3O,5-C6H5	SCH2CH3	O	t(3)1.2; q(2)2.7; s(3)3.8; m(9)6.8-7.5; bs(1)9.5
25	2-CH3O,5-C6H5	OCH2CH-CH2	O	s(3)3.8; d(2)4.6; m(3)5.1-6.0; bs(1)6.3; bs(1)6.5; m(8)6.8-7.5
26	2-CH3O,5-C6H5	OCH(CH3)2	O	d(6)1.2; s(3)3.8; m(1)5.0; bs(1)6.3; bs(1)6.5; m(8)6.8-7.5

Tabelul 1 (continuare)

Compus	X	R	Z	RMN pentru Tabel 1 ($CDCl_3$)
27	2-CH3O,5-C6H5	CH2C(CH3)3	O	s(9)1.0; s(2)2.1; s(3)3.8; bs(1)6.5; m(8)6.8-7.5
28	2-CH3O,5-C6H5	CF2CF3	O	s(3)3.8; m(8)6.8-7.5; bs(2)8.2
29	2-CH3O,5-C6H5	CF2Cl	O	s(3)3.8; bs(1)6.0; m(8)6.8-7.5; bs(1)8.2
30	2-CH3O,5-C6H5	2-C4H3S	O	s(3)3.8; m(13)6.7-7.9
31	2-C6H5	H	O	m(10)6.7-7.5; bs(1)8.1; bs(1)9.9;
32	2-C6H5	CF_3	O	m(11)6.7-7.5
33	2-CH_3O,5-C_6H_5	H	O	s(3)3.9; m(9)6.9-7.7; bs(1) 8.1; bs(1)9.8
34	2-CH_3O,5-C_6H_5	CH_3	O	s(3)2.0; s(3)3.8; m(10) 6.8-7.7
35	2-CH_3O,5-C_6H_5	CF_3	O	s(3)3.8; m(10)6.8-7.7
36	2-CH_3O,5-C_6H_5	$CHClCH_3$	O	d(3)1.5; s(3)3.9; q(1)
37	2-CH_3O,5-C_6H_5	$CH_2C_6H_5$	O	s(2)3.5; s(3)3.9; m(15)5.8-7.4
38	2-CH_3O,5-C_6H_5	cyclohexyl	O	m(11)1.1-1.8; s(3)3.8; m(9)6.8-7.5; bs(1)9.8
39	2-CH_3O,5-C_6H_5	$OCH_2CH_2OCH_3$	O	s(3)3.3; t(2)3.5; s(3)3.8; t(2)4.2; bs(1)6.3; m(9)6.8-7.5

Tabelul 1 (continuare)

Compus	X	R	Z	RMN pentru Tabel 1 ($CDCl_3$)
40	2-CH_3O,5-C_6H_5	$OCHClCH_3$	O	d(3)1.8; s(3)3.8; m(1)6.5; m(10)6.8-7.6
41	2-CH_3O,5-C_6H_5	OC_6H_5	O	s(3)3.8; m(15)6.5-7.8
42	2-C_6H_5	OC_3H_7	O	m(5)0.8-1.7; m(2)4.1; bs(1)5.9 m(10)6.7-7.5
43	2-C_6H_5	OCH_4H_9	O	m(7)0.8-1.7; m(2)4.1; bs(1)5.9 m(10)6.7-7.6
44	2-CH_3O,5-C_6H_5	$OCH=CH_2$	O	s(3)3.8; m(2)4.5-5.0 bs(1)6.2; m(10)6.7-7.6
45	2-CH_3O,5-C_6H_5	$OC(CH_3)_2CCl_3$	O	s(6)1.9; s(3)3.9; bs(1)6.2; m(9)6.8-7.6
46	2-CH_3O,5-C_6H_5	O-cyclohexyl-3-Cl	O	m(8)1.0-2.2; s(3)3.9; m(10)6.5-7.5
47	2-CH_3O,5-C_6H_5	OCH2CH2Cl	O	m(2)3.6; s(3)3.8; m(2)4.3; bs(1)6.2 m(9)6.7-7.6
48	2-CH_3O,5-C_6H_5	CCl_3	O	s(3)3.9; m(10)6.8-7.8
49	2-CH_3O,5-C_6H_5	OCH_2CH-CH_2	O	d(2)4.5; m(3)5.0-6.0; m(11)6.7-7.6

Tabelul 1 (continuare)

Compus	X	R	Z	RMN pentru Tabel 1 ($CDCl_3$)
50	3-C_6H_5	$OCH(CH_3)_2$	O	d(6)1.2; m(1)4.9; bs(1)6.0; m(10)6.7-7.5
51	3-C_6H_5	OC_2H_5	O	t(3)1.2; q(2)4.1; bs(1)5.9; m(10)6.7-7.6
52	2-CH_3O,5-C_6H_5	$OCH(CH_3)_2$	O	m(9)1.2-1.6; m(2)4.0-4.3; m(1)4.8-5.2; bs(1)6.4; m(9)6.8-7.6
53	2-C_6H_5	OC_5H_{11}	O	m(9)0.8-1.7; m(2)3.9-4.2; bs(1)5.9 m(10)6.7-7.5
54	2-CH_3O,5-C_6H_5	OC_5H_{11}	O	m(9)0.8-1.7; s(3)3.8; t(2)4.1; bs(1)6.3; m(9)6.7-7.5
55	2-CH_3O,5-C_6H_5	OC_6H_{13}	O	m(11)0.8-1.7; s(3)3.9; t(2)4.1; bs(1)6.3; m(9)6.7-7.5
136	3-$OCH_2C_6H_5$	C_2H_5	O	t(3)1.2; q(2)4.1; s(2)5.0; bs(2)6.3; m(9)6.9-7.4
137	3-$OCH_2C_6H_5$	$CH(CH_3)_2$	O	d(6)1.3;m(1)5.0;s(2)5.1;bs(2)6.5; m(9)6.9-7.5
138	3-OC_6H_5	$CH(CH_3)_2$	O	s(9)1.4;bs(2)6.5;m(9)6.9-7.5
139	2-Br,5-C_6H_5	$CH(CH_3)_2$	O	d(6)1.3;m(1)5.0;bs(1)6.3;m(8)6.9-7.5

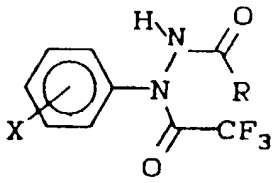
Tabelul 1 (continuare)

Compus	X	R	Z	RMN pentru Tabel 1 ($CDCl_3$)
140	3-OC_6H_5	$CH(CH_3)_2$	O	d(6)1.3;m(1)5.0;bs(2)6.6;m(9)6.9-7.5
143	3-$OCH_2C_6H_5$	CH_3	O	s(3)3.8;s(2)5.0;bs(2)6.5;m(9)7.0-7.5
144	3-$OCH_2C_6H_5$	$CH_2CH=CH_2$	O	d(2)4.5;m(3)5.1-6.0;bs(2)6.5; m(9)6.9-7.5
145	2-$CH_2C_6H_5$	C_3H_7	O	t(3)0.8;m(2)1.5;s(2)3.8;m(2)3.9; bs(2)6.4;m(9)6.9-7.3
146	2-$CH_2C_6H_5$	$CH_2CH=CH_2$	O	s(2)3.9;d(2)4.5;m(3)5.0-5.8;bs(2)6.6; m(9)6.8-7.3
147	3-$OCH_2C_6H_5$	$C(CH_3)_3$	O	s(9)1.4;s(2)5.0;bs(2)6.5;m(9)6.9-7.4
148	2-$CH_2C_6H_5$	$C(CH_3)_3$	O	s(9)1.4;s(2)3.9;bs(2)6.2;m(9)6.9-7.3
149	3-OC_6H_5	$CH(CH_3)C_2H_5$	O	t(3)0.8;d(3)1.2;m(2)1.5;m(1)4.8; bs(2)6.5;m(9)6.9-7.4
150	2-SCH_3,5-C_6H_5	$CH(CH_3)_2$	O	d(6)1.2;s(3)2.4;m(1)4.9;bs(2)6.6; m(8)7.0-7.5

Tabelul 1 (continuare)

Compus	X	R	Z	RMN pentru Tabel 1 ($CDCl_3$)
154	2-CH_3,5-C_6H_5	$CH(CH_3)_2$	O	d(6)1.2;s(3)2.2;m(1)4.9;bs(1)5.8; bs(1)6.6;m(8)7.0-7.6
155	2-OCH_3,5-OC_6H_5	$CH(CH_3)_2$	O	d(6)1.3;s(3)3.8;m(1)4.9;m(10)6.5-7.4

Tabelul 2



Compus	X	R	RMN pentru Tabel 2 ($CDCl_3$)
56	2-C6H5	H	bs(1)5.8; m(9)6.8-7.5; bs(1)8.1
57	2-C6H5	CH3	s(3)2.5; bs(1)6.0; m(9)6.8-7.5
58	2-C6H5	OCH3	s(3)3.7; bs(1)5.7; m(9)7.3-7.6
59	2-C6H5	OCH2CH3	t(3)1.2; q(2)4.2; m(9)7.3-7.7; bs(1)9.7
60	2-C6H5	C(CH3)3	s(9)1.2; m(10)6.8-7.6
61	2-C6H5	C5H9-C	m(8)1.7; m(10)6.8-7.6
62	2-C6H5	OCH2O6H5	s(2)5.2; bs(1)6.9; m(9)7.3-7.6
63	3-C6H5	CH3	s(3)2.0; m(9)7.3-7.9; bs(1)8.5
64	2-CH3O,5-C6H5	H	s(3)3.9; b(1)5.5; m(8)7.0-7.7; bs(1)8.3
65	2-CH3O,5-C6H5	CH3	s(3)2.0; s(3)3.8; bs(1) 6.1; m(8)6.9-7.7
66	2-CH3O,5-C6H5	OCH3	s(3)3.7; s(3)3.9; bs(1)4.2; m(8)7.3-7.8
67	2-CH3O,5-C6H5	OCH2CH3	t(3)1.1; s(3)3.8, q(2)4.1; m(9)7.2-7.8

Tabelul 2 (continuare)

Compus	X	R	RMN pentru Tabel 2 ($CDCl_3$),
68	2-CH3O,5-C6H5	N(CH3)2	s(6)3.0; s(3)3.9; m(9)7.0-7.9
69	2-CH3O,5-C6H5	CH2CH2CH3	t(3)1.0; m(2)1.7; t(2)3.0; s(3)3.9; m(8)7.0-7.7; bs(1)8.2
70	2-CH3O,5-C6H5	CH(CH3)2	d(6)1.0; m(1)2.5; s(3)3.9; bs(1)5.4; m(8)7.0-7.9
71	2-CH3O,5-C6H5	C(CH3)3	s(9)1.2; s(3)3.9; m(8)7.0-7.9; bs(1)8.3
72	2-CH3O,5-C6H5	OCH2C6H5	s(3)3.8; s(2)5.1; m(8)7.1-7.8; bs(1)9.5
73	2-CH3O,5-C6H5	CH2CH3	t(3)1.1; q(2); s(3)3.8; m(8)7.0-7.8; bs(1)8.1
74	2-CH3O,5-C6H5	OCH2CH2CH2CH3	m(7)0.8-1.7; s(3)3.9; t(2)4.1; m(9)7.0-7.8
75	2-CH3O,5-C6H5	C(CH3)=CH2	s(3)2.0; s(3)3.9; m(2)5.4-5.7; m(8)7.0-7.8; bs(1)8.3
76	2-CH3O,5-C6H5	CF3	s(3)3.9; m(9)7.1-7.8
77	2-CH3O,5-C6H5	N(CH2CH3)2	t(6)1.2; m(4)3.3; s(3)3.8; m(9)7.0-8.0
79	2-CH3O,5-C6H5	SCH2CH3	t(3)1.2; q(2)2.8; s(3)3.9; m(9)7.2-7.8

Tabelul 2 (continuare)

Compus	X	R	RMN pentru Tabel 2 ($CDCl_3$)
78	2-CH3O,5-C6H5	CO2CH2CH3	t(3)1.3; s(3)3.8; q(2)4.2; m(8)7.0-7.9; bs(1)9.5
80	2-CH3O,5-C6H5	OCH2CH=CH2	s(3)3.9; d(2)4.6; m(3)5.1-5:8; m(9)7.0-7.7
81	2-CH3O,5-C6H5	OCH(CH3)2	d(6)1.2; s(3)3.8; m(1)4.9; m(9)7.0-7.7
82	2-CH3O,5-C6H5	CH2C(CH3)3	s(9)1.0; s(2)2.2; s(3)3.9; m(8)7.0-7.8; bs(1)8.6
83	2-CH3O,5-C6H5	CF_2Cl	s(3)3.9; m(9)7.0-8.0
84	2-CH3O,5-C6H5	2-C4H3S	s(3)3.9; m(12)7.0-8.0
85	2-CH3O,5-C6H5	2-C4H3O	s(3)3.9; bs(1)6.5; m(11)7.0-8.0
86	2-CH3O,5-C6H5	OCH_2CH_3	m(6)1.3; m(4)4.2; m(9)7.0-7.8
87	$2-CH_3O,5-C_6H_5$	CH_2Cl	s(3)3.9; s(2)4.0; m(9) 6.9-7.7
88	$2-CH_3O,5-C_6H_5$	$CH_2C_6H_5$	s(2)3.7; s(3)3.8; m(14) 6.8-7.9
89	$2-CH_3O,5-C_6H_5$	cyclohexyl	m(11)1.1-1.9; s(3)3.9; m(9) 6.8-7.9

Tabelul 2 (continuare)

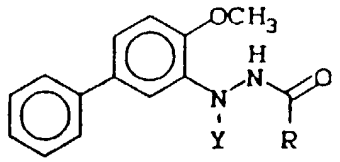
Compus	X	R	RMN pentru Tabel 2 ($CDCl_3$)
90	2-CH_3O,5-C_6H_5	OC_3H_7	t(3)1.9; m(2)1.6; s(3)3.9; t(2)4.1; m(9)6.9-7.8
91	2-CH_3O,5-C_6H_5	CH_2OCH_3	s(3)3.4; s(3)3.9; s(2)4.0; m(9)6.9-7.9
92	2-CH_3O,5-C_6H_5	$OCH_2CH(CH_3)_2$	d(6)0.9; m(1)1.8; s(3)3.9; d(2)4.0; m(9)6.9-7.8
93	2-C_6H_5	$OCH_2CH(CH_3)$	d(6)0.9; m(1)1.8; d(2)3.9; bs(1)6.1; m(9)7.2-7.7
94	2-CH_3O,5-C_6H_5	CH_3	t(3)1.5; s(3)2.0; s(3)4.1; m(8)6.9-7.8; bs(1)8.3
95	2-CH_3O,5-C_6H_5	$OCH(CH_3)_2$	d(6)1.3; m(1)5.0; m(9)7.3-7.8; bs(1)10.7
96	2-CH_3O,5-C_6H_5	OCH2CH2Cl	t(2)3.7; s(3)3.9; t(2)4.3; m(9)6.9-7.8
97	2-CH_3O,5-C_6H_5	OC_6H_5	s(3)3.9; m(14)6.8-7.9
98	2-CH_3O,5-C_6H_5	OC_4H_9	m(7)0.8-1.7; m(2)4.1; bs(1)6.2 m(9)7.2-7.6
99	2-C_6H_5	OC_3H_7	m(5)0.8-1.6; m(2)4.0; bs(1)6.2; m(9)7.0-7.7

Tabelul 2 (continuare)

Compus	X	R	RMN pentru Tabel 2 ($CDCl_3$)
100	2-CH_3O,5-C_6H_5	$OCH-CH_2$	s(3)3.9; m(2)4.5-5.0; s(1)6.2; m(10)6.8-7.8
101	2-CH_3O,5-C_6H_5	OC_5H_{11}	m(9)0.8-1.6; s(3)3.8; m(2)4.1-6.2; m(9)6.8-7.7
102	2-CH_3O,5-C_6H_5	$OC6H_{13}$	m(11)0.8-1.6; s(3)3.8; m(2)4.1; m(9) 6.8-7.7

(1) S = Singlet, d = dublet, t = triplet, q = cuartet, m = multiplet, bs = singlet larg
(2) numărul din paranteze reprezintă numărul de protoni
(3) $CDCl_3$ este cloroform deuterat

Tabelul 3



Compus	Y	R	RMN pentru Tabel 3 ($CDCl_3$)
103	COCH3	CF3	s(3)2.0; s(3)3.9; m(9)7.2-7.8
104	COCH2Cl	CH3	s(3)2.3; s(3)3.9; s(2)4.5; m(9)7.2-7.8
105	COCF2CF3	CH3	s(3)2.5; s(3)3.9; m(9)7.0-7.6
106	COCF2CF3	OCH3	s(3)3,4; s(3)3.9; s(2)4.0; m(8)7.0-8.0; bs(1)8.8
107	COCH2CH3	CF3	t(3)1.0; m(2)2.2; s(3)3.9; m(8)7.0-7.9; bs(1)9.0
108	CO2CH2CH3	CF3	t(3)1.2; s(3)3.9; q(2)4.2; m(9)7.0-7.8
109	CONHCH3	OCH2CH3	t(3)1.2; d(3)2.9; s(3)3.9; m(10)7.0-7.8
110	$COCH_3$	CH_3	s(3)2.0; s(3)3.4; s(3)3.9; m(8)6.9-7.7; bs(1)9.8
111	$COCF_2Cl$	CH_3	s(3)2.0; s(3)3.9; m(9)6.7-7.8

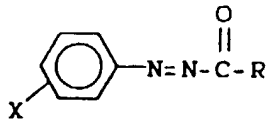
Tabelul 3 (continuare)

Compus	Y	R	RMN pentru Tabel 3 ($CDCl_3$)
112	$COCH_3$	CF_2CF_3	s(3)2.0; s(3)3.9; m(8)6.9-7.8; bs(1)8.9
113	$COCH_3$	CF_2Cl	s(3)2.0; s(3)3.9; m(8)6.9-7.8; bs(1)8.7
114	$COCF_2CF_3$	CF_3	s(3)3.9; m(9)6.9-7.9
115	$COCF_2Cl$	CF_3	s(3)3.9; m(9)6.9-7.8
116	$PO(OC_2H5)_2$	CF_3	t(6)1.3; s(3)3.8; q(4)4.2; m(9)6.8-7.5
117	$COCH_2Cl$	CF_3	s(3)3.9; s(2)4.1; m(9)6.8-7.8
118	$COCF_2CF_3$	$OCH(CH_3)_2$	d(6)1.2; s(3)3.9; m(1)4.9; m(9)6.9-7.8
119	$COCF_2Cl$	$OCH(CH_3)_2$	d(6)1.2; s(3)3.8; m(1)4.9; m(9) 6.9-7.8
120	$CONHCH_3$	$OCH(CH_3)_2$	d(6)1.2; d(3)2.8; s(3)3.8; m(1)4.9; m(1)5.3; m(9)6.9-7.8
121	$COCCl_3$	CF_3	s(3)3.9; m(9)6.8-7.7
122	$CON(CH_3)_2$	$OCH(CH_3)_2$	d(6)1.4; s(6)2.7; s(3)3.9; m(1)5.0; m(9)6.8-7.8
123	$COCF_2CF_3$	CF_2Cl	d(3)3.8; m(8)6.8-7.8; bs(1)8.5
124	$COCF_2CF_3$	CF_3	d(3)3.8; m(8)6.8-7.7; bs(1)8.6
125	SO_2CF_3	CF_3	d(3)3.8; m(9)6.8-7.8

Tabelul 3 (continuare)

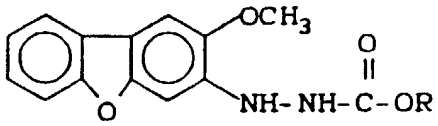
Compus	Y	R	RMN pentru Tabel 3 ($CDCl_3$)
126	CO_2CH_3	CF_3	s(3)3.8; s(3)3.9; m(9)6.8-7.8
127	$COCF_2CF_3$	$OCH_2C_6H_5$	s(3)3.8; s(2)5.0; m(14)6.8-7.8
128	$CONHCH_3$	CF_3	bs(3)2.7; s(3)3.8; bs(1) 5.5; m(8)6.8-7.8; s(1) 9.2
129	$COCH_3$	OCH_3	s(3)3.7; s(3)3.8; m(9) 6.8-7.8
130	$CONHC_2H_5$	CF_3	t(3)1.1; m(2)3.1; s(3)3.8; bs(1)5.8; m(9)6.8-7.8
131	$CONHC_2H_5$	$OCH(CH_3)_2$	m(9)1.2; m(2)3.2; s(3)3.8; m(1)4.9; m(9)6.8-7.8
132	$COCH_3$	$OCH=CH_2$	s(3)2.0; s(3)3.8; m(2)4.4-4.9; m(1)6.5; m(9)6.8-7.8
133	$PO(OCH_2H_5)_2$	$OCH_(CH_3)2$	m(12)1.3; s(3)3.9; m(4)4.1; m(1)5.0; m(9)6.8-7.7
134	$PO(0C_2H_5)_2$	OCH_2CH_3	m(9)1.2; s(3)3.8; q(6)4.1; m(9)6.8-7.7

Tabelul 4



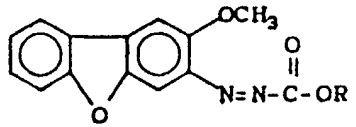
Compus	X	R	RMN pentru Tabel 4 ($CDCl_3$)
135	2-CH3O, 5-C6H5	$OCH(CH_3)_2$	d(6)1.5; s(3)4.0; m(1)5.2; m(8)7.0-7.9
156	3-OC_6H_5	$OC(CH_3)_3$	s(9)1.6;m(9)7.0-7.5
158	3-$OCH_2C_6H_5$	OC_2H_5	t(3)1.4;q(2)4.4;s(2)5.0;m(9)7.1-7.5
159	2-CH_3, 5-C_6H_5	$OCH(CH_3)_2$	d(6)1.5;s(3)2.7;m(1)5.2;m(8)7.2-7.8
160	2-OCH_3, 5-OC_6H_5	$OCH(CH_3)_2$	d(6)1.4;s(3)4.0;m(1)5.2;m(8)6.9-7.4
161	2-Br, 5-C_6H_5	$OCH(CH_3)_2$	d(6)1.5;m(1)5.3;m(8)7.0-7.7

Tabelul 4A



Compus	R	RMN pentru Tabel 4A ($CDCl_3$)
141	$CH(CH_3)_2$	d(6)1.2;s(3)3.9;m(1)5.0;bs(2)6.5;m(6)7.0-7.6
142	C(CH3)3	s(9)1.5;s(3)4.0;bs(2)6.5;m(6)7.1-7.6
151	$CH_2CH=CH_2$	s(3)4.0;d(2)4.7;m(3)5.1-5.8;bs(2)6.5;m(6)7.1-7.6
152	CH_3	s(3)3.8;s(3)4.0;bs(2)6.5;m(6)7.0-7.6 -7.6
153	C_3H_7	t(3)1.0;m(2)1.6;s(3)4.0;m(2)4.2;bs(2)6.6;m(6)7.1-

Tabelul 4B



Compus	R	RMN pentru Tabelul 4B ($CDCl_3$)
157	$CH(CH_3)_2$	d(6)1.4;s(3)4.1;m(6)7.1-7.7

Note pentru Tabelele 1 - 4B

(1) S = Singlet, d = dublet, t = triplet, q = cuartet, m = multiplet, Bs - singlet larg
(2) numărul din paranteze reprezintă numărul de protoni

Compozițiile, conform invenției, cuprind (a) un compus cu formula generală I de mai sus și (b) un material de suport adecvat. Astfel de materiale pot fi de natură solidă sau lichidă.

Materiale de suport, lichide, adecvate pot conține apă, alcooli, cetone, fenoli, toluen și xileni. In asemenea compoziții, pot fi utilizați aditivi convenționali, cum ar fi, de exemplu, unul sau mai mulți agenți activi de suprafață și/sau diluanți inerți, pentru a facilita manipularea la aplicarea compoziției rezultate, cu activitate pesticidă.

O compoziție cu activitate pesticidă poate cuprinde alternativ materiale de suport solide și se poate prezenta sub formă de pulberi, granule, pulberi umectabile, paste, aerosoli, emulsii, concentrate emulsifiabile și solide solubile în apă.

De exemplu, compușii cu activitate pesticidă din prezenta invenție pot fi aplicați ca prafuri, când sunt amestecate sau absorbite în materiale de suport solide, sub formă de pulberi, cum ar fi silicați minerali, de exemplu, mică, talc, pirofilită și argile, împreună cu un agent activ de suprafață dispersant, astfel încât să se obțină o pulbere umectabilă, atunci când aceasta este aplicată direct pe locul ce urmează a fi tratat. In mod alternativ, purtătorul solid sub formă de pulbere conținând compusul în amestec poate fi dispersat în apă, pentru a forma o suspensie, în vederea aplicării sub această formă.

Compoziții granulare, adecvate pentru aplicare prin împrăștiere, o dată cu îngrășământul, încorporarea în sol sau tratarea semințelor, sunt obținute în mod corespunzător, folosind o formă granulară sau peletizată a materialului de suport, cum sunt argilele granulare, vermiculitele, mangalul sau ciocălăi de porumb.

Alternativ, compușii cu activitate pesticidă, cu formula generală I, pot fi aplicați ca lichide sau pulverizări, când, sunt utilizați împreună cu un material de suport lichid, cum ar fi într-o soluție conținând un solvent compatibil, ca acetonă, benzen, toluen sau petrol lampant sau dispersați într-un mediu adecvat, nesolubil, de exemplu, apă.

O altă metodă de aplicare pe locul ce urmează a fi tratat este tratamentul cu aerosoli, pentru care compusul poate fi dizolvat într-un purtător de tip aerosol, care de fapt este un lichid sub presiune, dar care devine gaz la temperatura ordinară, de exemplu, 20°C și presiune atmosferică.Compoziții de aerosoli pot fi preparate, de asemenea, prin dizolvarea mai întâi a compusului într-un solvent mai puțin volatil și apoi amestecând soluția rezultată cu un purtător aerosol, un lichid volatil.

Pentru tratamentul cu acțiune pesticidă a plantelor (adică a părți de plante), compușii, conform invenției, sunt aplicați în mod preferabil, în emulsii apoase, conținând agent activ de suprafață, dispersant, care poate fi neionic, cationic sau anionic. Agenții activi de suprafață includ pe cei cunoscuți în domeniu. Compușii cu formula generală I, conform prezentei invenții, pot fi amestecați cu asemenea agenți activi de suprafață, dispersanți, cu sau fără un solvent organic, sub formă de concentrate, în vederea adăugării ulterioare a apei, pentru a se obține o suspensie apoasă a compusului, la concentrațiile dorite.

Suplimentar, compușii pot fi utilizați cu materiale de suport, care, la rândul lor, sunt substanțe active ca pesticide, cum ar fi insecticidele, acaricidele, fungicidele sau bactericidele. Trebuie avut în vedere însă că acea cantitate de compus având activitate pesticidă, în compoziția dată, depinde de specificul pastei ce urmează a fi folosită, precum și de compoziția chimică specifică și formularea compusului care este

utilizat, de metoda de aplicare a compusului/compoziției și de locul de tratament, astfel încât,cantitatea eficientă din punct de vedere al efectului pesticid a compusului să poată varia într-un domeniu larg. Totuși, în general, concentrațiile compusului ca ingredient activ în compozițiile eficiente din punct de vedere al efectului pesticid pot varia de la aproximativ 0,1 până la aproximativ 95% în greutate. Diluările pentru sprayuri pot fi atât de scăzute, încât să reprezinte doar câteva părți per milion, în timp ce, la extrema opusă, ar putea fi necesar să se aplice prin metode de volum ultra scăzute, concentrate complete. Acolo unde plantele constituie locul de tratament, concentrația per unitate de suprafață poate varia între aproximativ 0,005 și aproximativ 22,7 kg per ar, cu concentrații între aproximativ 0,05 și aproximativ 5 kg per ar, fiind preferabil a fi utilizate pentru culturi cum sunt: porumb, tutun, orez și altele asemenea.

Pentru a combate pestele, sprayuri de compuși pot fi aplicate direct pestelor și/sau plantelor pe care ele se hrănesc sau se înmulțesc. Compoziții active, din punct de vedere al efectului pesticid pot fi, de asemenea, aplicate în pământ sau într-un alt mediu, în care pestele sunt prezente.

Insectele dăunătoare, nematodele și acaridele, atacă o varietate mare de plante, incluzând atât plantele ornamentale, cât și cele din agricultură și provoacă daune prin consumarea rădăcinilor și/sau a foliajelor, extrăgând din plante sucurile vitale, secretând toxine și adeseori transmițându-le boli.Compușii din prezenta invenție pot fi utilizați, în mod avantajos, pentru a minimaliza sau a preveni asemenea daune. Metodele specifice de aplicare, precum și selectarea și stabilizarea concentrațiilor acestor compuși, depind, desigur și variază în funcție de asemenea circumstanțe, cum sunt aria geografică, climatul, topografia, toleranța plantelor etc. Pentru condiții specifice, specialiștii în domeniu pot determina ușor compusul cel mai potrivit, concentrația și metoda de aplicare, pe baza rutinei experimentale.

Compușii din prezenta invenție sunt folositori, în special, ca inseticide, nematocide și acaricide, pentru aplicare foliară și/sau în sol.

Exemplul A. *Prepararea compozițiilor*

Se prepară soluții de compuși cu formula generală 1 la 3000 părți per milion, prin dizolvarea a 0,3 g ce urmează a fi testat, în 10 ml acetonă și se adaugă 90 ml apă distilată plus picături de monolaurat de sorbitan etoxilat sau un alt agent de umectare corespunzător. Pentru fiecare exemplu care urmează această soluție stoc este utilizată, cu diluția specificată. Toate testele care implică tratament cu compuși din prezenta invenție sunt repetate cu teste de control, în care compusul activ nu a fost prevăzut, pentru a permite o comparație, după care este calculat procentul de control.

Exemplul B. *Teste privind insecte adulticide și insecte ovicide/larvicide*

Cu o zi înainte de tratament, o configurație de "figură 8" s-a aplicat la fiecare din două frunze primare de mazăre furajeră, una pentru fiecare din cele două plante, într-un recipient. In fiecare figură, a fost aleasă coroana cea mai apropiată de tulpină, pentru testul ovicide/larvicide, iar coroana cea mai îndepărtată de tulpină a fost destinată pentru testul de adulticide (căpușe).

Grupe de insecte adulte (*Tetranychus urticae Koch*) au fost transferate în coroanele ovicide cu o zi înainte de tratamentul propus, iar femelele au fost lăsate să depună ouă până la o oră înainte de tratament, apoi au fost îndepărtate. Plantele au fost pulverizate până la curgere cu o soluție de 1000

părți per milion, diluată din soluția stoc de 3000 părți per milion.

0 zi după tratament, grupuri de aproximativ 25 de căpușe adulte au fost transferate în inelele adulticide. După 5 zile, aceste inele au fost examinate privind căpușele rămase vii pe frunze. Procentul de control a fost estimat pe baza numărului de căpușe care au supraviețuit pe plantele cercetate.

La 9 zile după tratament, inelele ovicide/larvicide au fost examinate privind puii ieșiți din ouă și căpușele imature vii. Procentul de control a fost estimat pe baza numărului de ouă care au scos pui precum și cel de căpușe imature care au supraviețuit pe plantele cercetate. Când efectul tratamentului s-a referit la ouă, controlul a fost denumit ca ovicid (O); când efectul tratamentului s-a referit la căpușe imature, controlul a fost denumit ca larvicid (L).

Rezultatele testelor adulticide de căpușe (MI) și testelor ovicide/larvicide (MIOVL) sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

Compus nr.	MI	MIOVL
1	50	80(L)
2	100	100
3	100	100(L)
4	100	100(L)
5	30	80(L)
6	100	100(L)
7	100	100(L)
8	70	0
9	70	0
10	100	100(O/L)
11	100	100(O/L)
12	95	90(L)
13	70	70(L)
14	100	100(L)
15	100	100(L)
16	100	100(L)
17	70	0
18	98	100(L)
19	100	100(O)
20	100	100(O)
21	100	100(O)
22	100	20(L)

51

52

Tabelul 5 (continuare)

Compus nr.	MI	MIOVL
23	70	0
24	100	70(L)
25	100	100(0)
26	100	100(0)
27	99	50(L)
28	100	100(L)
29	80	80(L)
30	50	50(L)
39	100	100(L)
40	50	0
41	80	50(L)
42	100	100(0)
43	100	100(0)
44	50	30(L)
45	70	50(L)
46	100	30(L)
47	100	100(L)
49	100	100(0)
50	100	100(0)
51	100	100(0)
52	100	100(0)
53	100	100(L)
54	100	100(0)
55	100	100(0)
56	70	0
57	90	95(L)
58	100	30
59	100	0
60	100	100(L)
62	98	50(L)
63	100	70(L)
64	100	100(L)
65	100	100(L)
66	70	50(L)
67	90	95(L)
68	100	100(L)
69	100	100(L)
70	100	100(L)
72	0	50(L)
73	100	100(L)
74	99	30(L)
75	100	100(L)
76	100	100(L)
77	100	100(L)
78	100	100(L)
79	70	70(L)
80	100	70(L)

Tabelul 5 (continuare)

Compus nr.	MI	MIOVL
81	99	90(L)
82	95	30(L)
83	100	100(L)
84	100	100(L)
85	100	100(L)
86	100	100(L)
93	100	80(L)
94	100	100(L)
95	100	100(L)
96	100	100(L)
97	70	30(L)
98	100	100(L)
99	100	100(L)
101	70	80(L)
102	70	0
105	95	0
107	100	50(L)
108	100	100(0)
109	100	100(0)
112	60	0
114	100	100(0)
115	100	100(L)
116	100	100(L)
117	100	100(L)
118	100	100(L)
119	100	100(L)
120	100	100(L)
121	100	100(L)
122	100	100(0)
124	100	100(L)
125	80	30(L)
126	100	100(L)
128	100	100(L)
130	100	50(L)
131	100	100(L)
133	100	100(0)
135	100	100(0)
136	98	100(L)
137	100	100(L)
138	100	98(L)
139	100	100(L)
140	100	100(L)
141	70	100(L)
142	50	80(L)
143	70	30(L)

Tabelul 5 (continuare)

Compus nr.	MI	MIOVL
144	30	0
145	100	90(L)
146	70	50(L)
147	100	100(L)
148	70	30(L)
149	30	0
150	80	0
151	0	0
152	0	0
153	100	90 (L)
154	100	100 (L)
155	0	0
156	98	0
157	30	80 (L)
158	100	98 (L)
159	100	100 (0)
160	100	20 (0)
161	100	100 (0)

Exemplul C. *Testul de căpușe roșii europene*

S-au pulverizat meri Orchard cu infestări de căpușe roșii europene (Panonychus ulmi) cu soluții apoase de concentrate emulsifiabile de compuși individuali. Procente de control mai mari decât 75 au fost realizate cu debit de 150 părți per milion ale compușilor nr. 103, 10, 11, 19, 20, 25, 26 și 82.

Exemplul D .*Testul de nematode*

Soluția stoc de 3000 părți per milion a fost diluată la 1000 părți per milion. Pentru fiecare compus, s-au administrat 25 ml pe 500 g pământ infestat cu ouă de nematode Meloidogyne incognita, la o concentrație de 50 părți per milion.

La o zi după tratament, două răsaduri de tomate au fost plantate în câte un recipient. La 19 zile după plantare, rădăcinile au fost examinate pentru a observa prezența de noduri sau rosături și procentul de control a fost estimat pe baza nivelurilor de infestare la plantele de control.

Rezultatele de testare a nematodelor (NE) sunt date în tabelul 6.

Exemplul E. *Testul la purici de plante pe frunzele de orez*

Soluția stoc de 3000 părți per milion a fost diluată la 1000 părți per milion.Un recipient conținând aproximativ 20 răsaduri dintr-o varietate de orez Mars s-a tratat cu fiecare dintre compoziții prin pulverizare sau cu un atomizor. 0 zi după tratament, plantele au fost acoperite cu o cușcă tubulară și doi saci de delfacide de orez adulte (Sogatodes oryzicola) au fost transferate în fiecare recipient. La 5 zile după transferare s-au numărat insectele supraviețuitoare din fiecare recipient și a fost estimat procentul de control.

Rezultatele testelor pe insecte de orez (RPH) sunt date în Tabelul 6.

Exemplul F. *Testul omizilor de mugure la tutun*

S-a utilizat pentru acest test soluția stoc de 3000 părți per milion.

Pentru fiecare compus, s-au pipetat 0,2 ml pe suprafața fiecăreia din cele 5 celule de alimentare, s-au lăsat să se răspândească pe întreaga suprafață și s-au uscat cu aer timp de 2 h. Apoi, în fiecare celulă s-au introdus larve

Heliothis virescens. După 14 zile, a fost determinat numărul de larve vii pentru fiecare tratament și a fost calculat procentul de control, corectat cu formula Abbott. Rezultatele testării omizilor de muguri de tutun (TB) sunt date în Tabelul 6.

Exemplul G. *Testul omizilor de rădăcină la porumbul meridional*

S-a utilizat pentru acest test soluția stoc de 3000 părți per milion diluată la 100 părți per milion. Pentru fiecare compus, s-au pipetat 2,5 ml pe o hârtie de filtru pe o placă Petri de 100 mm. Două răsaduri de porumb au fost îmbibate într-o soluție de 100 părți per milion, timp de 1 h și apoi transferați pe o placă Petri. După 24 h, fiecare vas a fost încărcat cu larve de 5 secunde de Diabrotica undecimpunctata. După 5 zile, au fost notate numărul de larve vii și determinat procentul de control, corectat cu formula Abbott. (J. Economic Entomology, 18, 265-267 (1925).

Rezultatele acestui test sunt prezentate în tabelul 6, în care:

NE = nematode; RPH = lacuste de orez; TB = omizi de mugure de tutun;

SCR = omizi de rădăcină de porumb meridional;

PT = fitotoxic, planta moare, nu se aplică.

Tabelul 6

Compus	CONTROL %			
nr.	NE	RPH	TB	SCR
1	0	30	100	0
2	30	100	79	75
3	0	100	58	50
4	70	100	100	100
5	0	0	100	0
6	0	100	100	0
7	0	100	100	100
8	50	PT	0	0
9	85	0	0	0
10	0	50	20	0
11	0	10	100	0
12	50	0	20	0
13	0	5	100	0
14	70	0	0	0
17	70	0	0	0
18	0	0	80	0
19	70	60	0	14
20	0	0	80	0
23	95	0	75	0
24	0	80	0	0
25	30	0	56	0
26	20	0	100	0
27	0	0	56	0
28	70	0	40	6
31	50	55	100	15
33	0	20	100	0
34	50	15	0	0

Tabelul 6 (continuare)

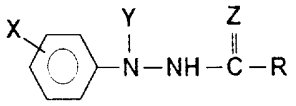
Compus nr.	CONTROL % NE	RPH	TB	SCR
35	100	20	0	0
36	50	0	0	20
37	PT	25	80	17
38	0	0	80	0
42	0	100	100	100
43	0	100	100	80
45	0	0	100	0
47	80	50	0	20
48	50	25	0	0
49	0	80	0	0
50	30	100	0	100
51	30	100	100	0
53	0	100	100	0
54	0	95	80	0
55	0	70	40	0
57	0	35	100	37
58	0	25	100	0
59	50	20	100	75
60	0	40	60	-
62	0	0	100	0
64	70	25	0	21
65	60	0	0	0
67	0	10	100	0
74	0	0	80	0
78	95	0	0	14
80	0	0	78	0
81	0	50	78	0
83	30	50	73	16
84	0	50	20	6
87	50	0	0	0
88	50	0	100	0
89	0	0	60	33
90	0	0	100	0
91	0	70	80	0
92	0	0	75	0
95	0	25	100	100
96	30	0	50	20
99	0	80	0	100
100	70	60	0	0
102	70	0	0	0
103	0	0	100	0
103	0	0	100	0
105	0	0	100	0
106	30	55	0	0
108	70	0	0	0
110	0	30	100	0

Tabelul 6 (continuare)

Compus nr.	CONTROL % NE	RPH	TB	SCR
111	0	0	100	20
112	50	0	0	0
113	0	0	100	6
115	70	50	16	0
116	60	0	0	60
117	50	0	55	33
119	0	40	78	0
121	50	40	0	0
125	98	25	0	0
127	50	50	0	0
128	70	30	0	0
129	50	25	0	0
130	70	15	0	16
131	70	25	0	16
132	70	50	0	0
133	0	55	60	0
134	70	60	0	0
135	—	55	—	—
136	100	30	20	0
137	100	25	0	100
138	0	90	0	0
139	0	98	0	40
140	0	0	0	0
141	100	0	60	0
142	0	0	60	0
143	PT	0	20	20
144	0	0	0	80
145	0	0	0	80
146	0	PT	0	20
147	0	0	0	100
148	0	0	0	100
149	50	0	0	60
150	0	0	36	0
151	0	0	60	20
152	0	0	60	0
153	50	0	37	0
154	0	80	58	0
155	—	0	75	0
156	0	0	0	0
157	100	0	40	0
158	—	—	—	—
159	0	100	58	0
160	—	0	0	0
161	—	100	100	60

Revendicări

1. Derivați de fenilhidrazină, **caracterizați prin aceea că**, prezintă structura chimică corespunzătoare formulei generale I:



(I)

în care X reprezintă a) fenil, fenilalcoxi inferior, fenoxi sau benzil, inelul fenil al fiecărui substituent fiind, eventual, substituit cu unul sau mai mulți atomi de halogen, nitro, alchil inferior, alcoxi inferior, haloalchil inferior sau dialchilamino; sau b) un substituent din grupa a) și unul sau mai mulți substituenți, aleși dintre alcoxi C_1-C_4, halogen, alchil inferior și alchiltio inferior; Y reprezintă un atom de hidrogen, o grupare alcanoil C_1-C_4, haloalcanoil C_1-C_4, dialcoxifosforil, alchilaminocarbonil, haloalchilsulfonil sau alcoxi(C_1-C_4)carbonil și R reprezintă un atom de hidrogen, o grupare alchil C_1-C_6, alcoxi C_1-C_6, cicloalcoxi C_3-C_6, haloalchil, alcoxialchil, arilalcoxi, alchenil, alchiltio, alcoxicarbonil, alchilamino, heteroaril, arilalchil, haloalcoxi, ariloxi sau cicloalchil C_3-C_6 și Z reprezintă O sau S, cu condiția ca atunci când X este fenil, R nu reprezintă alchilamino sau alcoxicarbonil.

2. Derivați, conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că**, X reprezintă fenil sau fenil și alcoxi C_1-C_4, Y reprezintă hidrogen sau $COCF_3$; R reprezintă CF_3, alchil C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4 sau cicloalchil C_3-C_6 și Z este O.

3. Compoziție pesticidă, **caracterizată prin aceea că**, este constituita dintr-o cantitate eficientă din punct de vedere al efectului pesticid, din derivați de fenilhidrazină cu formula generală I, de la 0,1 până la 95%, în greutate, împreună cu un material de suport acceptabil.

4. Metodă pentru controlul pestelor indezirabile, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde aplicarea pe locul care urmează a fi protejat, a unei cantități eficiente din punct de vedere al efectului pesticid, de derivați de fenilhidrazină cu formula generală I, cu o concentrație pe unitate de suprafață de 0,000001 kg/m² până la 0,005 kg/m², de preferință, de 0,00001 kg/m² până la 0,001 kg/m².

Președintele comisiei de invenții: **ing.Florea Stela**
Examinator: **ing.Marin Elena**

Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci