

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

239950

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 47/38

(22) Přihlášeno 27 12 83

(21) PV 9975-83

(32) (31)(33) Právo přednosti od 30 12 82
(82/36976) Velká Británie

(40) Zveřejněno 16 01 85

(45) Vydáno 15 05 87

(72) Autor vynálezu

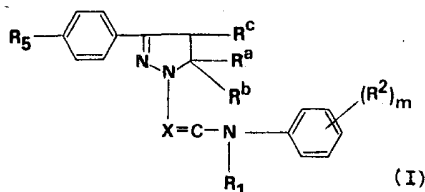
GILES DAVID PETER, ICKLETON, WILLIS ROBERT JOHN, FULBOURN
(Velká Británie)

(73) Majitel patentu

FBC LIMITED, HAUXTON (Velká Británie)

(54) Insekticidní prostředek

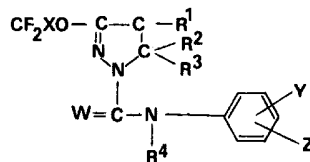
Insekticidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



ve kterém obecné symboly mají dále uvedený význam.

Vynález popisuje nové sloučeniny mající insekticidní účinnost, a insekticidní prostředky obsahující tyto sloučeniny jako účinné látky.

Byly již popsány různé pyrazolinové deriváty mající insekticidní účinnost. Sloučeniny známé z dosavadního stavu techniky, nejbližší příbuzné látkám podle vynálezu, jsou popsány v evropském patentovém spisu č. 58424, který chrání sloučeniny obecného vzorce

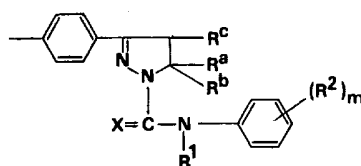


ve kterém

- R^1 znamená atom vodíku, nižší alkylovou skupinu, fenylovou skupinu, halogensubstituovanou fenylovou skupinu, kyanalkylovou skupinu, nebo nižší alkoxyalkylovou skupinu,
- R^2 a R^3 nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku, nižší alkylovou skupinu, fenylovou skupinu, nebo halogenfenylovou skupinu,
- R^4 představuje atom vodíku nebo nižší alkylovou skupinu,
- X znamená atom vodíku nebo halogenu,
- W představuje atom kyslíku nebo síry,
- Y a Z buď nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku, atom halogenu, nižší alkylovou skupinu, nižší alkoxy skupinu, nitroskupinu, trifluormethylovou skupinu, nižší alkylthioskupinu, nitrilovou skupinu, nižší alkylsulfonylovou skupinu, nižší alkoxykarbonylovou skupinu nebo zbytek $-A-R^5$, nebo Y a Z společně tvoří seskupení $-O-CH_2-O-$
- A představuje kyslík, síru, sulfinylovou nebo sulfonylovou skupinu a
- R^5 znamená halogensubstituovanou nižší alkylovou skupinu.

Sloučeniny podle vynálezu mají výhody oproti sloučeninám známým z dosavadního stavu techniky, přičemž zejména při srovnání sloučenin podle vynálezu s jejich izomery ve shora citovaném patentovém spisu byla zjištěna neočekávatelná zlepšení určitých typů účinností. Nejsou rovněž známy žádné pyrazolinové sloučeniny tohoto typu, obsahující fenylové skupiny v poloze 3,4 nebo 5 nesoucí sulfonyloxyskupinu.

V souhlase s tím popisuje vynález sloučeniny obecného vzorce I



(I)

ve kterém

- R^1 znamená atom vodíku, methylovou nebo allylovou skupinu,
- X představuje atom kyslíku nebo síry,
- každý ze symbolů R^2 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená vždy atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu, methoxyskupinu, halogenalkoxyskupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoxylové části, methylthioskupinu, alkylsulfonyloxyskupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku v alkoxylové části nebo acetylovou skupinu, nebo dva sousedící zbytky ve významu symbolu R^2 spolu s uhlíkovými atomy, na které jsou navázány, tvoří dioxolový kruh.
- m je číslo o hodnotě 0 až 2,

buď R^a znamená atom vodíku a jeden ze symbolů R^b a R^c představuje fenylovou skupinu substituovanou v para-poloze zbytkem R^4 , přičemž druhá z těchto symbolů znamená atom vodíku,

nebo oba symboly R^a a R^b znamenají methylovou skupinu a R^c představuje fenylovou skupinu substituovanou v para-poloze zbytkem R^4 , a

každý ze symbolů R^4 a R^5 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená atom vodíku, atom halogenu, methylovou skupinu, halogenalkoxyskupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoxylové části, methylthioskupinu, methylsulfonylovou skupinu nebo zbytek vzorce R^8SO_2O , kde R^8 představuje methylovou nebo trifluormethylovou skupinu s tím omezením, že alespoň ze symbolů R^4 a R^5 znamená zbytek R^8SO_2O nebo alespoň R^4 představuje halogenalkoxyskupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoxylové části.

Zvlášť výhodnou halogenalkoxyskupinou ve významu symbolu R^4 je difluormethoxyskupina. Symboly R^a a R^b představují s výhodou atomy vodíku. Zvlášť výhodnou skupinu sloučenin podle vynálezu tvoří ty látky, v nichž R^5 znamená atom vodíku nebo halogenu, zejména chloru či fluoru. Index m má obecně hodnotu 1 a zbytek R^2 je navázán v para-poloze. Výhodnými zbytky ve významu symbolu R^2 jsou chlor, fluor, brom nebo methylthioskupina, a zejména pak trifluormethylová skupina.

Sloučeniny podle vynálezu vykazují insekticidní účinnost a jsou zvlášť užitečné při potírání různých ekonomicky důležitých druhů hmyzu, například hmyzu z řádu Lepidoptera (motýli), včetně larev Spodoptera littoralis. Heliothis spec. (například Heliothis armiger), Plutella ixyllostella (předivka), Pieris brassicae (bělásek zelený), obalečů na révě vinné například Eupoecilia ambiguella a různých jiných škůdců (například Trichoplusia ni), z řádu Diptera (dvoukřídli), včetně Musca domestica (moucha domácí), Ceratitis capitata (vrtule obecná) a Aedes aegypti (komár), z řádu Homoptera (stejnokřídli), včetně křísků a svítilek (například Nilaparvata lugens), z řádu Coleoptera (brouci), včetně Phaenod cochleae rise (mandelinka řepišnicová) a Anthonomus grandis (květopas), z řádu Orthoptera (rovnokřídli) a Dictyoptera, včetně Blattella germanica (rus domácí) a z řádu Hymenoptera (blahokřídli), včetně zejména mravenců, jako Solenopsis spec., Atta spec. a Monomorium spec. Popisované sloučeniny jsou rovněž účinné proti ektoparazitům na lidech a zvířatech, jako jsou Lucilia spec. (bzučivka) a všenky, například Damalinia bovis.

Předmětem vynálezu je insekticidní prostředek obsahující sloučeninu obecného vzorce I v kombinaci s agronomicky přijatelným ředidlem nebo nosičem. Zmíněný prostředek může pocho-pitelně obsahovat více než jednu sloučeninu podle vynálezu.

Prostředek podle vynálezu může mimoto obsahovat jeden nebo několik pesticidů, například sloučenin, o nichž je známo, že vykazují herbicidní, fungicidní, insekticidní, akaricidní nebo nematocidní vlastnosti. Alternativně je možno sloučeniny podle vynálezu používat v návaznosti na jiné pesticidy. Mezi insekticidy a akaricidy, které je možno použít v kombinaci se sloučeninami podle vynálezu, náleží přírodní a syntetické pyrethroidy (jako přírodní pyrethryny, allethrin, bioallethrin, resmethrin, bioresmethrin, tetramethrin, furamethrin, fenpyrithrin, permethrin, cypermethrin, deltamethrin, fenvalerat, alphamethrin, phenothrin, fenprothrin, flumethrin, empenethrin, prallethrin, tralocythrin, tralomethrin, flucythrinate, fluvanilat, cyfluthrin a cyhalothrin), organofosforečné sloučeniny (jako tetrachlorvinphos, fenitrothion, malathion, dialifos, chlorfenviphos, dioxathion, demeton-S-methyl, phosalon, dichlorovos, bromophos-ethyl, diazinon, dimethoat, sulprofos, acephat, chlorpyrifos, crufomate, heptenophos, naled, phenthoat, phorat, terbufos, pirimiphos-ethyl, pirimiphos-methyl, parathion-methyl, temephos, famphur, chlormephos, coumaphos, fenthion a phosmet), karmabáty (jako bendiocarb, carbofuran, aldicarb, carbaryl, pirimicarb, promecarb, propoxur, formetanat, methomyl, oxamyl, thiofanox, bufencarb, thiodicarb, carbosulfan a dimetilan), chlorované sloučeniny (jako toxaphen, endosulphan, HCH a DDT) a různé jiné sloučeniny, včetně preparátů amitraz, chlormethiuron, endosulphan, cyhexatin, diflubenzuron, chlordimeform, benzoximat, dicofol, propargit a clofentezin.

Ředidlo nebo nosič v prostředcích podle vynálezu může být pevný nebo kapalný a může být popřípadě přítomen spolu s povrchově aktivním činidlem, například dispergátorem, emulgátorem nebo smáčedlem. Mezi vhodná povrchově aktivní činidla náleží anionické sloučeniny, jako soli karboxylových kyselin, například kovové soli mastných kyselin s dlouhými řetězci, N-acylsarkosinát, mono- a diestery fosforečné kyseliny s ethoxylovanými mastnými alkoholy nebo soli takovýchto esterů, sulfáty mastných alkoholů, jako natrium-dodecylsulfát, natrium-oktadecylsulfát nebo natrium-cetyl-sulfát, sulfáty ethoxylovaných mastných alkoholů, sulfáty ethoxylovaných alkylfenolů, ligninsulfonáty, ropné sulfonáty, alkylarylsulfonáty, jako alkylbenzensulfonáty nebo nižší alkyl-naftalensulfonáty, například butyl-naftalensulfonát, soli kondenzačních produktů sulfonovaného naftalenu a formaldehydem soli kondenzačních produktů sulfonovaného fenolu s formaldehydem, nebo složitější sulfonáty, jako amid-sulfonáty, například sulfonovaný kondenzační produkt kyseliny olejové a N-methyl-aurinu nebo sulfonované dialkylsukcináty, například sodná sůl sulfonovaného dioktylsukcinátu.

Mezi neionogenní činidla náleží kondenzační produkty esterů mastných kyselin, mastných alkoholů, amidů mastných kyselin nebo alkyl- či alkenylsubstituovaných fenolů, kde alkylová a alkenylová část náleží k mastné řadě, s ethylenoxidem, estery mastných kyselin s vícemocnými alkohol-ethery, například estery sorbitanu s mastnými kyselinami, kondenzační produkty takovýchto esterů s ethylenoxidem, například estery mastných kyselin a polyoxyethylensorbitanem, blokové kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu, glykoly obsahující trojnou vazbu, jako 2,4,7,9-tetramethyl-5-decin-4,7-diol, nebo ethoxylované glykoly obsahující trojnou vazbu.

Jako příklady kationických povrchově aktivních činidel lze uvést alifatické mono-, di- nebo polyaminy ve formě acetátů, naftenátů nebo oleátů, a aminy obsahující kyslík, jako amin-oxidy nebo polyoxyethylenalkylaminy, aminy vázané amidickou vazbou, připravené kondenzací karboxylových kyselin s di- nebo polyaminy, nebo kvarterní amoniové soli.

Prostředky podle vynálezu mohou mít libovolnou formu známou v daném oboru pro zpracování insekticidních sloučenin, jako například formu roztoku, disperze, vodné emulze, popraše, mořidla, osiva, fumigantu, dýmu, dispergovatelného prášku, emulgovatelného koncentrátu, granulátu nebo návnady. Tyto prostředky mohou být ve formě vhodné pro přímou aplikaci nebo ve formě koncentrátů či primární kompozice, kterou je nutno před aplikací ředit vhodným množstvím vody nebo jiného ředidla.

Prostředek ve formě disperze obsahuje sloučeninu podle vynálezu dispergovanou v kapalném prostředí, s výhodou ve vodě. Často je účelné dodávat spotřebiteli primární kompozici, kterou je možno ředit vodou na disperzi o žádané koncentraci účinné látky. Primární kompozice může být v libovolné z následujících forem.

Emulgovatelný koncentrát je tvořen sloučeninou podle vynálezu rozpouštěnou v rozpouštědle nemísitelném s vodou, kterýžto roztok se v přítomnosti emulgátoru emulguje ve vodě.

Popraš je tvořena sloučeninou podle vynálezu důkladně promísenou a rozemletou s práškovým ředidlem, například s kaolinem.

Granulovaný prostředek sestává ze sloučeniny podle vynálezu v kombinaci s podobnými ředidly, jaká je možno používat k přípravě popraší, tato směs se však známými metodami granuluje. Alternativně může granulát obsahovat účinnou látku absorbovanou nebo adsorbovanou na granulovaném nosiči, například na valchařské hlince, attapulgitu nebo vápencové drti.

Smáčitelný prášek obecně sestává z účinné látky ve směsi s vhodným povrchově aktivním činidlem a inertním práškovým ředidlem, jako kaolinem.

Dalším vhodným koncentrátem je kapalný suspenzní koncentrát, který se vyrobí rozemláním sloučeniny podle vynálezu s vodou, smáčedlem a suspenzačním činidlem.

Návnadové prostředky mohou obsahovat atraktant a mohou sestávat z proteinového hydrolyzátoru (například k hubení ovocných mušek), cukru (například k hubení dospělců rodu *Musca* spec.) nebo podzemnicového másla či dřeně kukuřičných klasů (například k hubení švábů nebo mravenců).

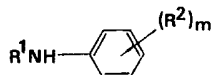
Koncentrace účinné látky v prostředcích podle vynálezu se s výhodou pohybuje v rozmezí od 1 do 30 % hmot., zejména od 5 do 30 % hmot. Množství účinné látky v primární kompozici se může měnit v širokých mezích a může se pohybovat například od 5 do 95 % hmot., vztaheno na hmotnost kompozice.

Účinné látky podle vynálezu je možno připravovat tak, že se sloučenina obecného vzorce II



ve kterém jednotlivé obecné symboly mají shora uvedený význam, nechá reagovat

(i) s fosgenem či thiofosgenem a pak se sloučeninou obecného vzorce



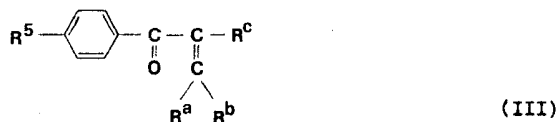
ve kterém jednotlivé obecné symboly mají shora uvedený význam,

nebo

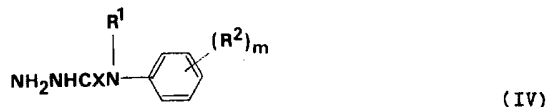
(ii) se sloučeninou obecného vzorce

kde R^{11} a R^{12} v případě, že R^1 znamená atom vodíku, tvoří dvojnou vazbu, nebo R^{11} představuje zbytek R^1 a R^{12} znamená atom chloru.

Alternativně je možno postupovat tak, že sloučenina obecného vzorce III



ve kterém jednotlivé obecné symboly mají shora uvedený význam, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce IV



ve kterém jednotlivé obecné symboly mají shora uvedený význam.

Ty sloučeniny, v nichž R^1 znamená atom vodíku, lze pak dále methylovat nebo allylovat například reakcí s methyl- nebo allylhalogenidem za bázičských podmínek.

239950

Shora popsané reakce lze účelně provádět při teplotě 0 až 100 °C.

Sloučeniny obecného vzorce II jsou nové a spadají do rozsahu vynálezu. Zmíněné sloučeniny je možno připravit reakcí sloučeniny obecného vzorce III s hydrazinem. Sloučeniny obecného vzorce III, v němž R^c znamená substituovanou fenylovou skupinu, je možno připravit reakcí sloučeniny obecného vzorce V



se sloučeninou obecného vzorce



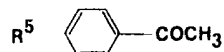
například s formaldehydem.

Sloučeniny, v nichž R^a a R^b znamenají methylové skupiny, se obvykle připravují reakcí sloučeniny obecného vzorce V se sloučeninou obecného vzorce

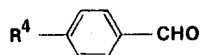


a následující halogenací, například bromem, a dehydrohalogenací, například za použití chloridu lithného.

Sloučeniny obecného vzorce V je možno připravit z odpovídající hydroxysloučeniny sulfonací nebo reakcí s polyhalogenalkanem. Ty sloučeniny, v nichž R^b znamená substituovanou fenylovou skupinu, je možno připravit reakcí sloučeniny obecného vzorce



se sloučeninou obecného vzorce



Sloučeniny obsahující methylsulfonylovou skupinu je možno získat oxidací odpovídající sloučeniny obsahující methylthioskupinu, za použití vhodného oxidačního činidla, jako peroxidu vodíku.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje. Struktury izolovaných nových sloučenin byly potvrzeny elementární analýzou nebo/a jinými vhodnými analytickými metodami.

P ř í k l a d 1

K roztoku 42 g 1-(4-chlorfenyl)-(4-hydroxyfenyl)ethanonu ve 120 ml pyridinu se přikape 26 ml methansulfonylchloridu. Směs se 2 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem a pak se vylije do směsi ledu a kyseliny chlorovodíkové. Produkt se odfiltruje a po vysušení se překrystaluje z ethanolu, čímž se získá 1-(4-chlorfenyl)-2-(4-methylsulfonyloxyfenyl)ethanon o teplotě tání 135 až 137 °C (meziprodukt A).

26 g tohoto produktu se suspenduje v methanolu a k suspenzi se postupně přidá 24 ml 37% (hmotnost/objem) vodného formaldehydu, 0,9 ml piperidinu a 0,9 ml ledové kyseliny octové. Směs se 10 minut míchá při teplotě místnosti, pak se 4 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se methanol oddestiluje a zbytek se vylije do vody s ledem, čímž vznikne pryskyřičnatá usazenina a emulze. Shora uvedená emulze se oddekantuje, přidá se chlorid sodný a směs se nechá přes noc stát.

Vyloučená sraženina se odfiltruje, vysuší se a smísí se s materiálem získaným triturací shora zmíněné pryskyřičnaté usazeniny s ethanolom. Získá se 1-(4-chlorfenyl)-2-(4-methylsulfonyloxyfenyl)-2-propan-1-on o teplotě tání 65 až 70 °C (meziprodukt B).

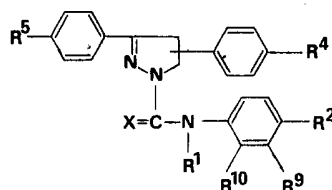
Směs 11,7 g tohoto produktu, 3,4 ml hydrazin-hydrátu a 17 ml propanolu se 4 hodiny zahřívá na parní lázni, reakční směs se ještě za horka zfiltruje, filtrát se ochladí a přidá se k němu 15 ml ledově chladného methanolu. Vzniklý pevný materiál se shromáždí a po promytí ethanolom se vysuší. Získá se surový 3-(4-chlorfenyl)-4-(4-methylsulfonyloxyfenyl)-2-pyrazolin (meziprodukt C), který se suspenduje v suchém etheru a k suspenzi se přidá nejprve 3,85 g 4-chlorfenylizokyanátu a pak několik kapek triethylaminu. Směs se 1 hodinu chladí v ledu a pak se přes noc míchá při teplotě místnosti. Vyloučený pevný materiál se shromáždí a po překrystalování z ethylacetátu poskytne N,3-bis(4-chlorfenyl)-4-(4-methylsulfonyloxyfenyl)-2-pyrazolin-1-karboxamid o teplotě tání 205 až 207 °C (sloučenina 1).

Analogickým způsobem se připraví produkty shrnuté do následujícího přehledu.

Sloučeniny obsahující methylsulfonylovou skupinu se získají oxidací odpovídající sloučeniny obsahující methylthioskupinu za použití vodného peroxidu vodíku v kyselině octové.

Ty sloučeniny, v nichž R^1 představuje methylovou skupinu, se získají reakcí odpovídající sloučeniny, v níž R^1 znamená atom vodíku, methyljodidem v přítomnosti natriumhydridu a dimethylformamidu (v případě sloučenin obsahujících sulfonyloxyskupinu) nebo v přítomnosti hydroxidu draselného a acetonu. Ty sloučeniny, v nichž R^1 znamená alkylovou skupinu, se získají z odpovídajících sloučenin, v nichž R^1 představuje atom vodíku, reakcí s alkylbromidem v přítomnosti hydroxidu draselného.

Poloha fenylového zbytku nesoucího substituent R^4 je uvedena v následující tabulce ve sloupci označeném A.



sloučenina č.	X	R^5	R^1	R^4	A	R^9	R^2	R^{10}	teplota tání (°C)
2	O	Cl	H	CF_3SO_2O	4	H	Cl	H	154-156
3	O	Cl	H	CF_3SO_2O	4	H	F	H	150-152
4	S	Cl	H	CF_3SO_2O	4	H	Cl	H	184-187
5	O	Cl	H	CF_3SO_2O	4	Cl	H	H	140-144
6	O	Cl	H	CF_3SO_2O	4	H	H	H	139-142
7	O	Cl	H	CF_3SO_2O	4	Cl	Cl	H	175-177
8	O	H	H	$MeSO_2O$	4	H	Cl	H	165-168
9	O	H	H	$MeSO_2O$	4	H	OMe	H	118-121
10	O	H	H	$MeSO_2O$	4	H	CN	H	160-164

Pokračování tab.

sloučenina č. X R⁵ R¹ R⁴ A R⁹ R² R¹⁰ teplota tání (°C)

11	S	H	H	MeSO ₂ O	4	H	Cl	H	164-168
12	O	H	H	MeSO ₂ O	4	H	Br	H	139-142
13	O	Cl	H	MeSO ₂ O	4	H	NO ₂	H	108-111
14	O	Cl	H	MeSO ₂ O	4	H	OMe	H	144-147
15	O	F	H	MeSO ₂ O	4	H	Cl	H	169-173
16	O	F	H	MeSO ₂ O	4	H	Br	H	140-143
17	O	Cl	H	MeSO ₂ O	4	H	CN	H	165-168
18	O	H	H	CF ₃ SO ₂ O	4	H	Cl	H	125-128
19	O	Me	H	MeSO ₂ O	4	H	Cl	H	193-195
20	O	H	H	CF ₃ SO ₂ O	4	H	Br	H	129-131
21	O	Me	H	MeSO ₂ O	4	H	Br	H	184-188
22	O	Cl	H	CF ₃ SO ₂ O	4	H	Br	H	162-163
23	O	Cl	H	CF ₃ SO ₂ O	4	CF ₃	H	H	179-183
24	O	Cl	H	CF ₃ SO ₂ O	4	H	Me	H	176-178
25	O	F	H	CF ₃ SO ₂ O	4	H	Cl	H	138-140
26	O	F	H	CF ₃ SO ₂ O	4	H	F	H	133-135
27	O	MeS	H	MeSO ₂ O	4	H	Cl	H	129-132
28	O	F	H	CF ₃ SO ₂ O	4	H	Br	H	138-140
29	O	Me	H	CF ₃ SO ₂ O	4	H	Cl	H	174-175
30	O	Me	H	CF ₃ SO ₂ O	4	H	F	H	163-165
31	O	Me	H	CF ₃ SO ₂ O	4	H	Br	H	181-182
32	O	MeS	H	CF ₃ SO ₂ O	4	H	Br	H	154-157
33	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	Cl	H	135-137
34	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	F	H	141-143
35	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	Br	H	148-150
36	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	Cl	H	H	137-139

Pokračování tab.

sloučenina č.	X	R ⁵	R ¹	R ⁴ R	A	R ⁹	R ²	R ¹⁰	teplota tání (°C)
37	O	Me	H	CHF ₂ O	4	H	F	H	139-140
38	O	Me	H	CHF ₂ O	4	H	Cl	H	140-142
39	O	Me	H	CHF ₂ O	4	H	Br	H	136-138
40	O	MeSO ₂ O	H	Cl	4	H	Cl	H	140-142
41	O	MeSO ₂ O	H	F	4	H	Cl	H	150-153
42	O	MeSO ₂ O	H	H	4	H	Cl	H	138-140
43	O	MeSO ₂ O	H	Cl	4	H	Br	H	166-170
44	O	CHF ₂ O	H	CHF ₂ O	4	H	Cl	H	101-104
45	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	Cl	H	136-139
46	O	F	H	CHF ₂ O	4	H	Cl	H	114-116
47	O	MeS	H	CHF ₂ O	4	H	Br	H	110-113
48	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	Br	H	136-139
49	O	MeS	H	CHF ₂ O	4	H	Cl	H	112-113
50	S	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	Cl	H	175-177
51	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	Me	H	180-183
52	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	NO ₂	H	191-194
53	O	F	H	CHF ₂ O	4	CF ₃	H	H	140-141
54	O	F	H	MeSO ₂ O	4	H	Pr ⁱ	H	167-169
55	O	F	H	MeSO ₂ O	4	H	I	H	188-191
56	O	F	H	CHF ₂ O	4	H	Br	H	140-142
57	O	F	H	CHF ₂ O	4	Cl	Cl	H	130-133
58	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	-OCH ₂ O-	H		187-189,5
59	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	MeS	H	154-156
60	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	CN	H	179-182
61	O	F	H	MeSO ₂ O	4	H	CF ₃	H	173
62	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	CF ₃	H	135-137

Pokračování tab.

sloučenina č.	X	R ⁵	R ¹	R ⁴	A	R ⁹	R ²	R ¹⁰	teplota tání(°C)
63	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	COOPr ⁱ	H	163-166
64	O	Br	H	CHF ₂ O	4	H	CF ₃	H	134-135
65	O	Br	H	CHF ₂ O	4	H	Cl	H	141-144
66	O	Br	H	CHF ₂ O	4	H	COOPr ⁱ	H	163-165
67	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	CF ₃	H	H	137-140
68	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	F	H	126-128
69	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	CF ₃	H	123-125
70	O	H	Me	CHF ₂ O	4	H	CF ₃	H	129-131
71	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	Pr ⁱ	H	112-114
72	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	COOPr ⁱ	H	142,5-145
73	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	Pr ⁱ	H	129-132
74	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	EtSO ₂ O	H	178-180
75	O	H	Me	CHF ₂ O	4	H	Br	H	109-110
76	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	Cl	Me	141-143
77	O	Cl	Me	CHF ₂ O	4	H	Cl	H	119-120
78	O	F	H	MeSO ₂ O	4	H	CHF ₂ O	H	167-170
79	O	Cl	H	CF ₂ HCF ₂ O	5	H	Pr ⁱ	H	171-173
80	O	Cl	H	CF ₂ HCF ₂ O	5	H	COOPr ⁱ	H	146-149
81	O	Cl	H	CF ₂ HCF ₂ O	5	H	F	H	172-174
82	O	F	H	MeSO ₂ O	4	Cl	F	H	169-172
83	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	COCH ₃	H	183-184
84	O	Cl	H	CF ₂ HCF ₂ O	5	H	SMe	H	186-190
85	O	Cl	H	CF ₂ HCF ₂ O	5	-OCH ₂ O-		H	165-167,5
86	O	Cl	H	CF ₂ HCF ₂ O	5	H	CN	H	225-226
87	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	Me	H	158-161
88	O	Cl	H	CF ₂ HCF ₂ O	5	H	Cl	H	166-168

Pokračování tab.

sloučenina č.	X	R ⁵	R ¹	R ⁴	A	R ⁹	R ²	R ¹⁰	teplota tání (°C)
89	O	MeSO ₂	H	CHF ₂ O	4	H	Cl	H	205-207
90	O	Cl	H	CHF ₂ O	5	H	Pr ¹	H	144-146
91	O	F	Me	MeSO ₂ O	4	H	Cl	H	124-125
92	S	Cl	H	CHF ₂ O	5	H	Cl	H	173-176
93	O	Cl	H	CHF ₂ O	5	H	F	H	168-171
94	O	Cl	H	CHF ₂ O	5	H	Cl	H	216-217
95	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	EtSO ₂ O	H	153-155
96	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	Cl	Me	177-179
97	O	Cl	allyl	CHF ₂ O	4	H	Cl	H	olej
98	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	CHF ₂ O	H	127-130
99	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	CF ₂ HCF ₂ O	H	160-161
100	O	H	H	CHF ₂ O	4	H	CF ₂ BrO	H	140-142
101	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	CF ₂ BrO	H	175-176,5
102	O	Cl	H	CHF ₂ O	4	H	CF ₂ HCF ₂ O	H	179-180,5
103	O	Cl	H	CF ₃ CH ₂ O	4	H	Cl ²	H	168,5-170

Legenda : používané zkratky mají následující význam:

Me = methylová skupina

Et = ethylová skupina

Pr¹ = izopropyllová skupina

V průběhu přípravy shora uvedených účinných látek byly vyrobeny různé meziprodukty. V četných případech nebyly tyto meziprodukty izolovány, ale byly používány v následujícím reakčním stupni bez čištění, přičemž jejich struktura byla potvrzena NMR spektroskopií. Fyzikální vlastnosti těchto meziproduktů pro látky, v nichž fenylový zbytek nesoucí substituent R⁴ je navázán v poloze 4, jsou uvedeny v následujícím přehledu, kde uváděné teploty představují teploty tání ve stupních Celsia.

R ⁵	R ⁴	typ A	typ B	typ C
Cl	MeSO ₂ O	135-137	65-70	-
Cl	CF ₃ SO ₂ O	100-103	olej	105-109
H	MeSO ₂ O			97-98

Pokračování tab.

R^5	R^4	typ A	typ B	typ C
F	MeSO_2O	150-155	olej	
H	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}$	90-92	olej	80-82
F	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}$		olej	104-106
MeS	MeSO_2O		olej	111-118
Me	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}$	126-128	olej	
MeS	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}$		olej	
Cl	CHF_2O	71-73		
MeSO_2O	F	128-130	olej	
MeSO_2O	H		olej	152-154
CHF_2O	CHF_2O		olej	
F	CHF_2O		olej	
H	CHF_2O	88-92,5	olej	olej
MeS	CHF_2O	130-133	olej	
Br	CHF_2O		olej	

Meziprodukty typu A, kde R^4 nebo R^5 znamenají skupinu $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}$, se připravují za použití anhydridu nebo fluoridu trifluormethansulfonové kyseliny namísto sulfonylchloridu.

Meziprodukty typu A, kde R^4 představuje zbytek CHF_2O , se připravují tak, že se do směsi odpovídající hydroxysloučeniny s vodným hydroxidem sodným a dioxanem při zvýšené teplotě po dobu 3 hodin uvádí plynný chlordinfluormethan. Výsledná směs se ještě určitou dobu zahřívá, pak se nechá přes noc stát při teplotě místnosti, načež se vylíje do vody a produkt se izoluje obvyklým způsobem.

Pro ty sloučeniny, v nichž fenylový zbytek nesoucí substituent R^4 je navázán v poloze 5, se meziprodukt typu B získá reakcí 4-halogenalkoxybenzaldehydu se 4-substituovaným acetofenonem v přítomnosti vodného hydroxidu sodného při teplotě místnosti.

Tímto způsobem byly připraveny následující sloučeniny:

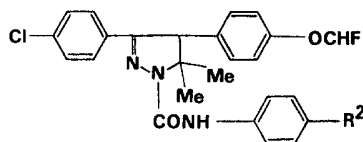
- 1-(4-chlorenyl)-3-[4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)-fenyl]-2-propen-1-on o teplotě tání 100 až 102 °C,
- 1-(4-chlorfenyl)-3-(4-difluormethoxyfenyl)-2-propen-1-on o teplotě tání 105 až 108 °C.

Z těchto látek se meziprodukty typu C získají reakcí s hydrazin-hydrátem. Protože tyto produkty jsou nestálé, používají se v následujícím reakčním stupni bez dalšího čištění.

P ř í k l a d 2

K 24,3 g 1-(4-chlorfenyl)-2-(4-difluormethoxyfenyl)ethanonu v tetrahydrofuranu se po částech přidá 3,4 g 80% olejové disperze natriumhydridu. Směs se 0,5 hodiny míchá při teplotě místnosti, načež se k ní přikape 8,8 ml izopropyljodidu. Výsledná směs se 4 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se zfiltruje a odpaří. Zbytek se vnese do 150 ml etheru a 50 ml vody, etherická vrstva se oddělí, po vysušení se odpaří a odparek se perkoluje. Získá se 1-(4-chlorfenyl)-2-(4-difluormethoxyfenyl)-4-methylbutanon ve formě žlutého oleje. K 14,4 g tohoto olejovitého materiálu v tetrachlormethanu se přikape 2,5 ml bromu, směs se 24 hodiny míchá při teplotě místnosti a pak se odpaří. K odparku se po částech přidá 75 ml dimethylformamidu a 8,7 g chloridu lithného, směs se 3 hodiny zahřívá na 130 °C, pak se ochladí, vylije se do vody a extrahuje se etherem. Extrakty se vysuší, odpaří se a zbytek se podrobí perkolaci, čímž se získá 1-(4-chlorfenyl)-2-(4-difluormethoxyfenyl)-4-methyl-2-buten-1-on ve formě oranžového oleje.

K tomuto olejovitému zbytku se přidá 15,2 ml 64% roztoku hydrazin-hydrátu a směs se pod dusíkem za vyloučení přístupu světla 24 hodin míchá. Reakční směs se odpaří, k odparku se přidá 300 ml etheru a 200 ml vody, etherická vrstva se oddělí a po vysušení se odpaří, čímž se získá surový 3-(4-chlorfenyl)-4-(difluormethoxyfenyl)-5,5-dimethyl-2-pyrazolin. Tento materiál poskytne reakci vždy s příslušným fenylizokyanátem, za použití postupu popsaného v příkladu 1, následující sloučeniny:



sloučenina č.	R ²	teplota tání (°C)
201	SC ₂ H ₅	119-120
202	Pr ⁱ	138-140
203	Cl	144-145
204	COOPr ⁱ	135-137

P ř í k l a d 3

Tento příklad ilustruje alternativní způsob přípravy sloučeniny podle vynálezu - v daném případě sloučeniny č. 1 z příkladu 1.

4,1 g meziproductu C pro sloučeninu č. 1 z příkladu 1 se rozpustí v 50 ml tetrahydrofuranu a k tomuto roztoku se za udržování teploty na 10 až 20 °C přikape roztok 3 ml fosgenu ve 20 ml tetrahydrofuranu. Výsledná směs se 60 hodin míchá při teplotě místnosti, pak se promyje vodou, organická vrstva se oddělí, po vysušení se odpaří a zbytek se podrobí perkolaci. Po tritraci produktu s diizopropyletherem se získá N,3-bis(4-chlorfenyl)-4-(4-methylsulfenyl)oxyfenyl)-2-pyrazolin-1-karboxamid o teplotě tání 199 až 200 °C.

P ř í k l a d 4

K roztoku 2,0 g meziproductu C pro přípravu sloučeniny č. 1 z příkladu 1 v 5 ml pyridinu se za míchání po částech přidá 1,0 g N-methyl-N-fenyl-karbamoylchloridu. Výsledná směs se 20 minut ohladí v ledu, pak se 1 hodinu míchá, načež se vnese do 150 ml vody a extrahuje se dichlormethanem.

Extrakt se promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou, vysuší se a odpaří. Odparek se podrobí perkolaci a olejovitý produkt se trituruje s etherem. Získá se N-methyl-N-fenyl-3-(4-chlorfenyl)-4-(4-methylsulfonyloxyfenyl)-2-pyrazolin-1-karboxamid (sloučenina 401) o teplotě tání 162 až 163 °C.

Analogickým způsobem se získá N-methyl-N-fenyl-3-(4-chlorfenyl)-4-(4-trifluormethylsulfonyloxyfenyl)-2-pyrazolin-1-karboxamid (sloučenina 402) o teplotě tání 113 až 114 °C.

Příklad 5

Acetonové roztoky obsahující testované sloučeniny v různých koncentracích se aplikují na kruhové výřezy filtračního papíru o průměru 9 cm, položené na dně skleněných misek o průměru 9 cm, přikrytých skleněnými víčky.

Ošetřené filtrační papíry, spolu s kontrolními papíry ošetřenými pouze samotným acetonem, se pak zamoří dospělými mouchami domácími (*Musca domestica*) ponechají se 24 hodiny při teplotě 25 °C, načež se zjistí mortalita hmyzu v procentech.

Sloučeniny č. 33 a 45 byly porovnávány a jejich izomery popsány v evropském patentovém spisu č. 58424. Zjištěné výsledky jsou uvedeny v následujícím přehledu. Ve všech sloučeninách mají symboly R¹, R⁹, R², R¹⁰ a X stejné významy. Zmíněné látky se liší pouze v tom, že zbytky ve významu symbolů R⁴ a R⁵ jsou obráceny.

	R ⁴	R ⁵	LD ₅₀ (mg/m ²)
sloučeniny podle vynálezu:			
č. 33	CHF ₂ O	Cl	300-1 000
č. 45	CHF ₂ O	H	100-300
sloučeniny z evropského patentového spisu 58424			
	Cl	CHF ₂ O	> 1 000
	H	CHF ₂ O	> 1 000

Příklad 6

Zelné listy se ponoří do vodných disperzí obsahujících testované sloučeniny v různých koncentracích, a pak se nechají oschnout. Shora zmíněné disperze obsahují 500 mg/litr smědla na bázi oxethylovaného nonylfenolu. Každý list se vloží do Petriho misky s víčkem a položí se na něj 10 larev (druhý instar) *Spodoptera littoralis*. Po 3 dnech se ke každému pokusu provede kontrolní pokus s neošetřenými listy, načež se po dvou dnech zjistí mortalita. Pro každou koncentraci testované sloučeniny se pokus opakuje dvakrát a ze zjištěných výsledků se vypočtou hodnoty LD₅₀.

Příklad 7

Účinné látky se testují analogickým způsobem jako v příkladu 6 s tím rozdílem, že jako pokusný hmyz používá šedavka *Heliothe armiger* na listech tabáku.

Příklad 8

Larvy předivky *Plutella xylostella* (třetí instar) se nechají nasytit na listech zelí a po 24 hodinách se jak listy, tak larvy postříkají disperzemi testovaných látek. Po oschnutí se listy vloží do Petriho misky. Vyhodnocení mortality se provádí za 5 dnů.

Příklad 9

Na bavlněné zubní tampony o rozměrech 1 cm x 2 cm, předložené ve skleněných zkumavkách o průměru 2 cm a délce 5 cm, se aplikuje vždy 1 ml acetonového roztoku obsahujícího testovanou sloučeninu v určité koncentraci. Po oschnutí se ošetřené tampony impregnují 1 ml živného roztoku, infikují se larvami vrtule ovocné (*Ceratitis capitata*) (třetí instar) nebo larvami bzučivky (*Lucilia sericata*) (první instar), uzavrou se vatovou zátkou a nechají se 24 hodiny stát při teplotě 25 °C, načež se zjistí mortalita hmyzu v procentech.

Ve všech shora popsanych testech byla v případě kontrolních pokusů zjištěna mortalita nižší než 5 %.

Výsledky dosažené při shora popsanych testech jsou uvedeny v následující tabulce. Účinnost testovaných látek při testu podle příkladu 5 se hodnotí za pomoci stupnice 3 - 6 s následujícími významy jednotlivých stupňů:

stupeň	LD ₅₀ (mg/m ² filtračního papíru)
3	300- 1 000
4	100-300
5	30-100
6	10-30

Ve zbývajících testech se účinnost hodnotí za pomoci stupnice 1 - 7, kde jednotlivé stupně mají následující významy:

stupeň	LD ₅₀ (mg/litr)
1	300-1 000
2	100-300
3	30-100
4	10-30
5	3-10
6	1-3
7	0,3-1

Symbol ">" znamená, že hodnota LD₅₀ byla nižší než spodní hranice rozmezí ve významu daného stupně. Sloučenina nebyla pod tuto spodní hranici testována.

Pokusný hmyz se označuje následujícími zkratkami:

MD = *Musca domestica*
 SL = *Spodoptera littoralis*
 HA = *Heliothis armiger*
 PX = *Plutella xylostella*
 CC = *Ceratitis capitata*
 LS = *Lucilia sericata*

T a b u l k a

sloučenina č.	př. 5 MD	př. 6 SL	př. 7 HA	př. 8 PX	př. 9 CC LS
1		5	4	4	7
2	6	5	5	4	7
3	3	5	6	4	7
4			4		4
5		3	4		6
6		2	3		6
7		3	4	2	
8		5	3	5	7
9					4
10					4
11		4		3	5
12		6		3	5
13		3		3	6
14		4			5
15		6	4	4	3
16		5	5		3
17		4	3	3	3
18	6	5	4		5
19		5			7
20	3	5	6	4	
21		5		2	3
22	3	4	5	5	3
23	3		3		
24		4	3		
25	3	4	6	3	2
26	3	4	3	2	1
27		3		1	2
28	3	5	4	3	4
29		5	2	3	4
30		4		2	3
31		4	3	3	4
32		3	3	1	3
33	3	6	6	5	5
34	3	6	3	5	4
35	3	6	6	5	4
36		4	2	3	
37		4	3	2	1

Pokračování tab.

sloučenina č.	př. 5 MD	př. 6 SL	př. 7 HA	př. 8 PX	př. 9 CC	LS
38	3	4		2	5	
39	3	4		1	6	
40		3	4	2	1	
41		3	4		4	
42		3		1	3	
43		3	3	2		
44		6	5	5		6
45	4	7	5	4		6
46	6	6	6	4		6
47		3		3		5
48		6		3		5
49	3	3	4	1		5
50		5	5	4		5
51		5		3		4
52		3		4		5
53		3		3		4
54		5	5	1		6
55		5	5	3		6
56	3	6	6	5		6
57	3	5		5		5
58		4	5	1		4
59	5	5	6	4		7
60		5	5	5		7
61		7	5	5		7
62	5	5	>7	5		7
63				5		3
64	5	>6		5		7
65	4	>6	5	5		5
66				5		3
67				2		4
68		6		5		3
69	6	7	7	6		7
70	3	>3	>5	>7		6
71		>5		4		6
72				4		
73				4		6
74		>5		4		5
75	4	5		6	5	

Pokračování tab.

sloučenina č.	př. 5 MD	př. 6 SL	př. 7 HA	př. 8 PX	př. 9 CC	LS
76				5		5
77				5		4
78				4		5
79				> 3		5
80				3		5
81		5		3		4
82				4		4
83				2		4
84				4		5
85						3
86						4
87						4
88		5	5	3	5	
89						1
90		> 1				6
91		> 1				6
92		> 1	> 3			4
93		> 1				4
94		1				6
95		4	3			5
96		3				4
97		3				4
98		> 1				
99		> 5	> 5			7
100		> 5	> 5			8
101		> 5	> 5			8
102		> 5	> 5			8
103		> 1				
201		> 1				
202						2
203		2				2
204						2
standard (carbaryl)	2	1	1	3	4	4

Z výše uvedených výsledků vyplývá silná insektidní účinnost sloučenin podle vynálezu, která je ve většině případů vyšší než účinnost známého a velmi rozšířeného insekticidu "carbaryl" (1-naftyl-methylkarbamát).

P ř í k l a d 10

Tento příklad ilustruje typické prostředky obsahující jako účinné látky sloučeniny podle vynálezu.

Koncentrovaný smáččitelňý prášek

Složka	%(hmotnost/hmotnost)
sloučenina č. 33	25
lignosulfonát sodný	5
kaolin	30

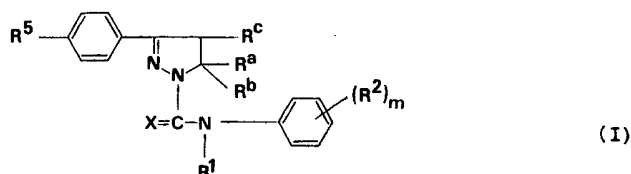
Návnada

Složka	%(hmotnost/hmotnost)
koncentrovaný smáččitelňý prášek	
připravený výše v množství odpo- vídajícímu obsahu účinné látky	0,4
jablečná dřev	37,2
drcené otruby	37,2
bílá mouka	do 100

Obdobným způsobem lze rozněž zpracovávat v různých koncentracích i další sloučeniny podle vynálezu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Insekticidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



ve kterém

R^1 znamená atom vodíku, methylovou nebo allylovou skupinu,

X představuje atom kyslíku nebo síry.

každý ze symbolů R^2 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená vždy atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu, methoxyskupinu, halogenalkoxyskupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoxylové části, methylthioskupinu, alkylsulfonyloxyskupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku v alkoxylové části nebo acetylovou skupinu, nebo dva sousedící zbytky ve významu symbolu R^2 spolu s uhlíkovými atomy, na které jsou navázány, tvoří dioxolový kruh,

m je číslo o hodnotě 0 až 2,

buď R^a znamená atom vodíku a jeden ze symbolů R^b a R^c představuje fenylovou skupinu substituovanou v para-poloze zbytkem R^4 , přičemž druhý z těchto symbolů znamená atom vodíku,

nebo oba symboly R^a a R^b znamejí methylovou skupinu a R^c představuje fenylovou skupinu substituovanou v para-poloze zbytkem R^4 , a

každý ze symbolů R^4 a R^5 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená atom vodíku, atom halogenu, methylovou skupinu, halogenalkoxy skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoxylové části, methylthioskupinu, methylsulfonylovou skupinu nebo zbytek vzorce R^8SO_2O , kde R^8 představuje methylovou nebo trifluormethylovou skupinu s tím omezením, že alespoň jeden ze symbolů R^4 a R^5 znamená zbytek R^8SO_2O nebo alespoň R^4 představuje halogenalkoxy skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoxylové části

ve směsi s agronomicky přijatelným ředidlem nebo nosičem.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém

- R^1 znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu,
- R^2 představuje atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu, methoxyskupinu, halogenalkoxy skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoxylové části nebo methylthioskupinu,
- m je číslo o hodnotě 0 nebo 1,
- R^a a R^b znamenají atomy vodíku,
- R^c představuje fenylovou skupinu substituovanou v para-poloze zbytkem R^4 a

každý ze symbolů R^4 a R^5 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená atom vodíku, atom halogenu, methylovou skupinu, halogenalkoxy skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoxylové části, methylthioskupinu nebo zbytek R^8SO_2O , kde R^8 představuje methylovou nebo trifluormethylovou skupinu.

3. Prostředek podle bodu 1, 2 nebo 3, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R^2 znamená atom vodíku nebo halogenu a zbývající obecné symboly mají význam jako v bodu 2.

4. Prostředek podle bodu 1, 2 nebo 3, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R^4 představuje difluormethoxy skupinu a zbývající obecné symboly mají význam jako v bodu 2 nebo 3.

5. Prostředek podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém zbytek R^2 je navázán v para-poloze a jednotlivé obecné symboly mají význam jako v bodech 2 až 4.

6. Prostředek podle bodu 5, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R^2 znamená atom chloru, fluoru či bromu, methylthioskupinu nebo trifluormethylovou skupinu a zbývající obecné symboly mají význam jako v bodu 5.

7. Prostředek podle libovolného z bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená atom vodíku a zbývající obecné symboly mají význam jako v bodech 2 až 6.

8. Prostředek podle bodu 7, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu vybranou ze skupiny zahrnující

N,3-bis(4-chlorfenyl)-4-(4-difluormethoxyfenyl)-2-pyrazolin-1-karboxamid,

3-(4-chlorfenyl)-4-(4-difluormethoxyfenyl)-N-(4-trifluormethylfenyl)-2-pyrazolin-1-karboxamid a

4-(4-difluormethoxyfenyl)-3-fenyl-N-(4-trifluormethylfenyl)-2-pyrazolin-1-karboxamid.