

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) 61089 B2
6(51) A 01 N 43/707

ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 96482

(22) Заявено на 15.06.92

(24) Начало на действие
на патента от: 15.06.92

Приоритетни данни

(31) (32) (33)

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № на

(45) Отпечатано на 31.01.97

(46) Публикувано в бюлетин № 10
на 31.10.96

(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприетжател(и):

CIBA-GEIGY Corporation
Ardsley, NY (US)

(72) Изобретател(и):

Haukur Kristinsson, Basel (CH)

(74) Представител по индустриална
собственост:Георги Цветанов Перев, 1124 София,
ул. "Леонардо да Винчи" 3

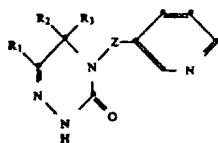
(86) № и дата на PCT заявка:

(87) № и дата на PCT публикация:

Издава се съгласно §4 от Преходните и заключителните разпоредби на Закона за патентите на основание издаден патент на: US № 4931439 от 05.06.90

(54) ПЕСТИЦИДИ

(57) Изобретението се отнася до заместени N-амино-1,2,4-триазинони с формула



в която R_1 е водород, C_1 - C_{12} алкил, C_3 - C_6 циклоалкил, C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_6 алкил, C_1 - C_2 халогеналкил, фенил, бензил, фенетил, фенпропил, фенбутил или фенпентил, или фенил, бензил, фенетил, фенпропил, фенбутил или фенпентил, който е моно- или дисубституиран с халоген, C_1 - C_3 алкил, C_1 - C_2 халогеналкил, метокси и/или с етоксигрупа; R_2 е водород, C_1 - C_6 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил, или е фенил, който е несубституиран или субституиран с C_1 - C_{12} алкил, халоген или с C_1 - C_{12} халогеналкил, или R_1 и R_2 заедно образуват наситен или ненаситен 3- до 7-членен въглероден пръстен; R_3 е водород или C_1 - C_6 алкил и Z е -N=CH- или -NH-CH₂-. Изобретението се отнася още до техни соли с органични или неорганични киселини, до методи и междинни съединения за тяхното получаване и до тяхната употреба в борбата със селскостопански вредители и в пестицидни състави, които ги съдържат като активен ingredient.

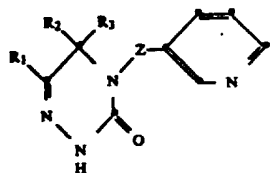
14 претенции

BG 61089 B2

(54) ПЕСТИЦИДИ

Настоящото изобретение се отнася до нови инсектицидно активни N-амино-1,2,4-триазинони, методи и междинни съединения за тяхното получаване, състави, съдържащи тези аминотриазинони, и тяхната употреба в борбата със селскостопански вредители.

Аминотриазиноните съгласно изобретението имат следната формула



в която R_1 е водород, C_1 - C_{12} алкилов, C_3 - C_6 циклоалкилов, C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_6 алкилов, C_1 - C_2 халогеналкилов, фенилов, бензилов, фенетилов, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов или фенилов, бензилов, фенетилов, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов радикал, който е моно- или дисубституиран с халоген, C_1 - C_5 алкилов, C_1 - C_2 халогеналкилов, метокси и/или от етокси; R_2 е водород, C_1 - C_6 алкилов или C_3 - C_6 циклоалкилов, или е фенилов, който е несубституиран или субституиран с C_1 - C_{12} алкилов, халоген или с C_1 - C_{12} халогеналкилов радикал, или R_1 и R_2 заедно образуват наситен или ненаситен 3- до 7-членен въглероден пръстен; R_3 е водород или C_1 - C_6 алкилов радикал и; Z е $-N=CH-$ или $-NH-CH_2-$ Съединенията с формула I могат да бъдат също и във вид на присъединителни с киселини соли. За образуването на такива соли са подходящи както органичните, така и неорганичните киселини. Примери за такива киселини например са солна киселина, бромна киселина, азотна киселина, различните фосфорни киселини, сярна киселина, оцетна киселина, пропионова киселина, бутирова киселина, валерианова киселина, оксалова киселина, малонова киселина, малеинова киселина, фумарова киселина, млечна киселина, винена киселина или салицилова киселина.

Подходящите като заместители алкилови радикали могат да бъдат с права или разклонена верига. Примери за такива радикали са метиловият, етиловият, пропиловият, изопропиловият, бутиловият, изобутиловият, сек-бутилов, терциер.-бутилов или пентилов, хексильовият, октиловият, дециловият, доде-

циловият, и т.н. и техните изомери.

Подходящите като субституенти алкоксиалкилови радикали могат да бъдат с права или разклонена верига, като алкиловите и алкоксирадикалите са както посочените по-горе. Подходящи примери за такива субституенти например са метоксиметиловият, метоксietiловият, етоксietiловият, метоксипропиловият, етоксипропиловият, пропоксипропиловият, метоксibuтиловият, етоксibuтиловият, пропоксibuтиловият или бутоксibuтиловият.

Подходящите като субституенти циклоалкилови радикали например са циклопропиловият, циклобутиловият, циклопентиловият или циклохексильовият.

Подходящите като субституенти халогенни атоми са флуор и хлор, а също и бром и йод, но предпочитанията са към флуора и хлора.

Подходящите като заместители халогенирани C_1 - C_2 алкилови радикали могат да бъдат само частично халогенирани или перхалогенирани, като халогенните атоми са както посочените. Особено подходящи примери за такива субституенти например са метиловият моно- до трисубституиран от флуор, хлор и/или бром, напр. CHF_2 или CF_2 ; и етиловият моно- до пентасубституиран от флуор, хлор и/или бром, например CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF или $CClFCHClF$.

3- до 7-членните въглеродни пръстени, образувани от R_1 и R_2 , могат да бъдат наситени или ненаситени. Те са, за предпочитане, наситени 5- или 6-членни въглеродни пръстени.

От съединенията с формула I предпочитане се отдава на тези, в които R_1 е водород, C_1 - C_6 алкилов, C_3 - C_5 циклоалкилов, фенилов или моно- или дисубституиран с халоген, C_1 - C_3 алкилов, метокси или етоксифенилов; всеки от R_2 и R_3 е водород или C_1 - C_4 алкилов и Z е $-N=CH-$ или $-NH-CH_2-$.

От посочените съединения с формула I се предпочитат тези, в които:

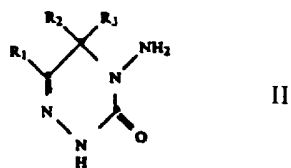
/а/ R_1 е водород, C_1 - C_4 алкил, циклопропил или фенил; R_2 е водород, метил или етил; R_3 е водород или метил и Z е $-N=CH-$ или

/в/ R_1 е водород, C_1 - C_4 алкил, циклопропил или фенил; R_2 е водород, метил или етил; R_3 е водород или метил; Z е $-NH-CH_2-$.

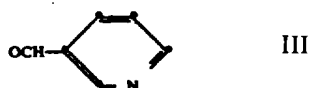
Съединенията с формула I съгласно изобретението могат да се получат в съответствие с принципно познатите методи, напри-

мер

/А/ взаимодействие на аминотриазинон с формула II

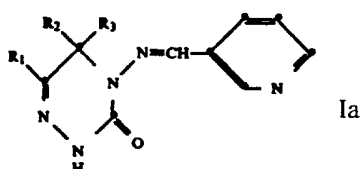


с алдеhid с формула III

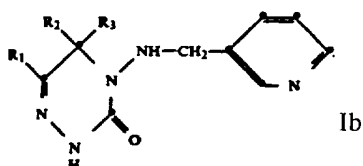


и при желание,

/В/ превръщане на получения пиридил-метиламинотриазинон с формула Ia



чрез селективна редукция в пиридил-метиламинотриазинон с формула Ib



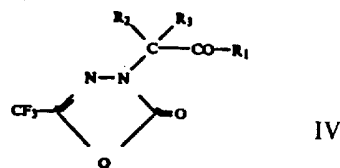
Във формулите по-горе, R₁, R₂ и R₃ имат по-горе посочените значения.

Методът А протича обикновено при нормално налягане в присъствието на каталитично количество от силна киселина и на разтворител. Температурата на реакцията е от +10 до 100°C, за предпочитане от +40 до 80°C. Подходящи киселини са силните неорганични киселини например минералните киселини, специално солната киселина. Подходящи разтворители са алкохолите, естерите и етерните съединения, нитрилите или водата.

Методът В протича обикновено при нормално или леко повишено налягане в присъствието на подходящ катализатор за хидриране и на разтворител. Подходящи катализатори за хидриране са обикновените платинови, паладиеви или никелови катализатори, напр. Рапелу никела, или също хидриди, например натриевият борохидрид. Подходящи разтворители са алкохолите, оцетната киселина, етиловият ацетат или водата.

Аминотриазиноните с формула II могат да се получат например при прегрупиране на

пръстена като за взаимодействие с оксадиазолон с формула IV



5

10

15

20

25

30

35

40

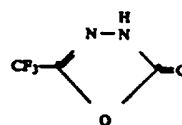
45

50

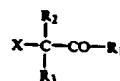
се използва хидразинхидрат /H₂N-NH₂. H₂O/, R₁, R₂ и R₃ имат посочените при формула I значения.

Методът за получаването на аминотриазиноните с формула II обикновено протича при нормално налягане и при желание в разтворител. Температурата е от +15 до 120°C, за предпочитане от +20 до 80°C. Подходящи разтворители например са водата, нитрилите, като напр. ацетонитрила, алкохолите, диоксана или тетраhydroфурана.

Оксадиазолоните с формула IV се получават съгласно принципно познатите методи, например чрез реакция на 5-трифлуорометил-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-он с формула



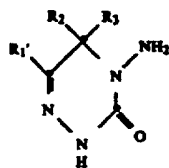
с кетон с формула



R₁, R₂ и R₃ са както посочените за формула I и X е халоген.

Методът за получаването на оксадиазолоните с формула IV протича при нормално налягане в присъствието на основа и на разтворител. Температурата е от 0°C до +150°C, за предпочитане от +20° до 100°C. Подходящи основи са органичните и неорганичните основи например триметиламинът, алкохолатите, натриевата основа или натриевият хидрид. Подходящи разтворители са например алкохолите, халогенираните въглеводороди, например хлороформът, нитрилите, например ацетонитрилът, тетраhydroфуранът, диоксанът, диметилвият сулфоксид или, алтернативно, водата.

От аминотриазиноните с формула II, 4-амино-6-фенил-1,2,4-триазин-3-он е познат /Liebigs Annalen der Chemie 749, 125/1971//, като съединение с формула II, в която R₁ е фенил и всеки един от R₂ и R₃ е водород. Всички останали съединения с формула II, т.е. съединенията с формула IIa



IIa

в която R_1 е водород, C_1 - C_{12} алкилов, C_3 - C_6 циклоалкилов, C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_6 алкилов, C_1 - C_2 халогеналкилов, бензилов, фенетилон, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов, или фенилов, бензилов, фенетилон, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов радикал, който е моно- или дисубституиран с халоген, C_1 - C_3 алкилов, C_1 - C_2 халогеналкилов, метокси и/или от етоксидов; R_2 е водород, C_1 - C_6 алкилов или C_3 - C_6 циклоалкилов, или е фенилов, който е несубституиран или субституиран с C_1 - C_{12} алкилов, халоген или от C_1 - C_{12} халогеналкилов, или R_1 и R_2 заедно образуват наситен или ненаситен 3- до 7-членен въглероден пръстен; R_3 е водород или C_1 - C_6 алкилов; и оксиди-азолоните с формула IV са нови вещества и изобретението се отнася също и до тях.

Съединенията по формула III, V и VI са познати или могат да се получават съгласно принципно познатите методи.

Установено е, че съединенията с формула I съгласно изобретението, докато в същото време се понасят добре от растенията, по-добре се понасят от топлокръвните животни и имат по-голяма стабилност от познатите естери на фосфорната киселина и карбаматите. За това те са изключително подходящи като пестициди, специално за борба със селскостопанските вредители, по-специално срещу насекомите, които нападат растенията и животните.

Съединенията с формула I са особено подходящи за борба с насекомите от класовете Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Siphonaptera, Mallophaga, Thysanura, Isoptera, Psocoptera and Hymenoptera, и също така представители от рода Ascarina.

С помощта на съединенията с формула I, използвани съгласно изобретението, е възможно да се води борба специално с насекомите, унищожаващи растителността, специално растително унищожаващите насекоми в полетата с декоративни и полезни растения, особено в памучните плантации, зеленчуковите градини, оризовите полета и плодовите насаждения. Във връзка с това се обръща внимание на факта, че споменатите съединения се отличават както с много ясно систематично действие, така съ-

що и с контактно действие срещу смучещите насекоми, и по-специално срещу насекомите от рода Aphididae (напр. Aphis fabae, Aphis craccivora and Myzus persicae), срещу които борбата с обикновените пестициди е много трудна.

Добрата пестицидна активност на съединенията с формула I съгласно изобретението съответства на най-малко от 50 до 60% смъртност на изброените вредители.

Активността на използваните съгласно изобретението съединения или на съдържащите ги състави може да бъде значително разширена и адаптирана към дадените условия чрез добавянето на други инсектициди и/или акарициди. Подходящи добавки например са представители на следните класове от активни ingredienti: органофосфорни съединения, нитрофеноли и техни деривати, формамидини, карбамиди, карбамати, пиретроиди, хлорирани въглеводороди и препарати на Bacillus thuringiensis.

Съединенията с формула I се използват като пестициди в немодифициран вид или, за предпочитане, заедно с обикновено използваните помощни средства за форма на приложение и по тази причина се употребяват по познатия начин, т.е. в емулгиращи се концентрати, разтвори за директно разпръскване или разреждане, разредени емулсии, омокращи се пудри, разтворими пудри, прахове, гранулати, а така също и капсулиране в т.н. полимерни вещества. Както съставите, така и методите на приложение, като спрейинг, атомизирано разпръскване, разпръскване или разливане, се подбират в зависимост от предвидените обекти и дадените условия.

Формите на употреба, т.е. съставите, препаратите или смесите, съдържащи съединението /активния ингредиент/ с формула I или неговите комбинации с други инсектициди или акарициди и където е подходящо твърдо или течено помощно средство се изготвят по познатия начин, т.е. чрез хомогенно смесване и/или смилане на активните ingredienti с пълнители, т.е. разтворители, твърди носители и където е подходящо повърхностно активни вещества /ПАВ/.

Подходящи разтворители са: ароматните въглеводороди, за предпочитане фракциите, съдържащи от 8 до 12 въглеродни атома, т.е. ксиленови смеси или субституирани нафта-лени, фталати, такива като дибутил фталата

или диоктил фталата, алифатните въглеводороди, като циклохексан или парафините, алкохолите и гликолите и техните етери и естери като етанолът, етилен гликолет, етилен гликоловият монометилов или моноетилов етер, кетони, като циклохексанонът, силно полярни разтворители, като N-метиловия-2-пиролидон, диметил сулфоксидът или диметилформамидът, както и растителни масла или епоксидирани растителни масла, като епоксидираното кокосово масло или соевото масло; или вода.

Твърдите носители, които са използвани, т.е. за прахове и пудри за разпръскване, са обикновени естествени минерални пълнители като калцит, талк, каолин, монтморилонит или атапулгит. С цел да се подобрят физическите свойства е възможно да се добавят високо диспергирани силициеви киселини или високо диспергирани абсорбиращи полимери. Подходящи гранулирани адсорбиращи носители са порьозните типове, например пемзата, натрошените тухли, сепиолите или бентонита; и подходящи неабсорбиращи носители са например калцитът или пясъкът. Като допълнение могат да се използват голям брой гранулирани материали от неорганично и органично естество, особено доломита или раздробени растителни остатъци.

В зависимост от естеството на съединението по формула I, което ще се използва, или от естеството на неговите комбинации с други инсектициди или акарициди, подходящи повърхностно активни вещества са нейонните, катионните и/или анионните повърхностно активни вещества, които имат добри емулгиращи, диспергиращи и омокрящи свойства. Понятието "повърхностно активно вещество" да се схваща също и като обхващащо смеси от повърхностно активни вещества.

Както така наречените водноразтворими сапуни, така и водноразтворимите синтетични повърхностно активни вещества са подходящи анионни повърхностно активни вещества.

Подходящи сапуни са солите с алкални метали с алкалоземни метали или несубституираните или субституираните амониеви соли на висшите мастни киселини $/C_{10}-C_{22}/$, т.е. натриевата или калиевата сол на олеиновата или стеаринова киселина, или на смесите от природни наситени киселини, които могат да се получат например от кокосовото масло или таловото масло. Други подходящи повърхностно активни вещества, които могат да се споменат,

са метилауриловите соли на мастните киселини и модифицираните и немодифицирани фосфолипиди.

Все пак по-често се използват така наречените синтетични повърхностно активно вещества, особено мастните сулфонати, мастните сулфати, сулфонираните бензимидазолови деривати или алкилариловите сулфонати.

Мастните сулфонати или сулфати са обикновено във вид на соли с алкални метали, алкалоземни метали или несубституирани или субституирани амониеви соли и обикновено съдържат C_8-C_{22} -алкилов радикал, който също включва алкилната част от ацилрадикалите, т.е. натриевата или калиевата сол на лигносулфоновата киселина, на додецилсулфата или на смес от мастни алкохолни сулфати, получени от природните мастни киселини. Тези съединения обхващат също солите на производни на сулфатирани и сулфониранни мастни алкохоли и етиленов оксид. Сулфонираните бензимидазолови деривати съдържат за предпочитане 2 кисели сулфоновни групи и един мастно киселинен радикал, съдържащ около 8 до 22 въглеродни атома. Примери за алкиларилсулфонати са натриевата, калиевата или триетаноламиновата соли на додецилбензолсулфоновата киселина, дибутилнафталинсулфоновата киселина или на кондензати на нафталинсулфоновата киселина с формалдехид. Също така са подходящи и съответните фосфати, т.е. солите на естери на фосфорната киселина на производните на p-нонилфенола с 4 до 14 mol етиленов окис.

Нейонните повърхностно активни вещества, за предпочитане, са полигликолови етерни деривати на алифатните или циклоалифатните алкохоли, наситени или ненаситени мастни киселини и алкилфеноли, като споменатите деривати съдържат 3 до 30 гликолови етерни групи и 8 до 20 въглеродни атома в алифатната част и 6 до 18 въглеродни атома в алкилната част на алкилфенолите. Други подходящи нейонни повърхностно активни вещества са водно разтворими адукти на полиетиленовия окис с полипропилен гликол, етилендиаминополипропилен гликол и алкилпропилен гликол, съдържащ 1 до 10 въглеродни атома в алкилната верига, които адукти съдържат 20 до 250 етиленгликолови етерни групи и 10 до 100 пропилен гликолови етерни групи. Тези съединения обикновено съдържат 1 до 5

етилен гликолови единици на една единица пропиленгликол.

Примери за нейонни повърхностно активни вещества са нонилфенолполиетокси-етанолите, рициновото масло и неговите полигликолни етери, полипропилен/полиетилен окисните адукти, трибутилфеноксиполиетокси-етанол, полиетиленгликола и октилфеноксиполиетоксиетанол. Естерите на мастните киселини с полиоксиетилен сорбитан, т.е. полиоксиетилен сорбитан триолеат, са също подходящи нейонни повърхностно активни вещества.

От катионните повърхностно активни вещества са предпочитани кватернерните амониеви соли, които съдържат като N-субституент поне един C_8-C_{22} алкилов радикал и като други субституенти, несубституирани или халогенирани нисши алкилови, бензилови или хидроксинисши алкилови радикали. Солите са, за предпочитане, във вид на халиди, метилсулфати или етилсулфати, т.е. стеарилтриметиламиев хлорид или бензилди/2-хлороетил/етиламиев бромид.

Повърхностно активните вещества, използвани обикновено в крайните форми за приложение, са описани в следните публикации: "Mc Cicheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979; Dr. Helmut Stache "Tensid Tachenbuch", Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, 1981.

Пестицидните състави съгласно изобретението обикновено съдържат 0,1 до 99%, за предпочитане 0,1 до 95% от съединението с формула I или негови комбинации с други инсектициди или акарициди, 1 до 99,9% от твърдото или течното помощно средство, и 0 до 25%, за предпочитане от 0,1 до 20% от повърхностно активното вещество. Когато търговските продукти се употребяват с предпочитане като

концентрати, обикновено крайният потребител използва разредени форми, съдържащи значително по-ниски концентрации на активния ингредиент.

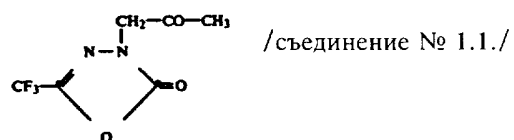
Съставите съгласно изобретението могат да съдържат и други добавки като стабилизатори, противопенители, регулатори на вискозитета, свързващи вещества, както и торове и други активни ингредиенты за постигане на определени цели.

Примери

1. Получаване на съединенията с формула I и техните междинни продукти

Пример P.1: 2-оксо-5-трифлуорометил-2,3-дихидро-1,3,4-оксадиазол-3-ацетон

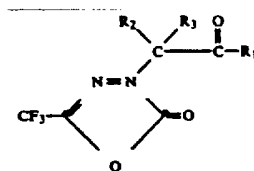
15 g /0,5 M/ 80%-на дисперсия на NaH в масло се промива с петролев етер до освобождаване от маслото и се прибавя към 125 ml DMF. 7,7 g /0,5 M/ от 5-трифлуорометил-1,3,4-оксадиазол-2/3H/-он в 250 ml DMF се прибавят на капки към тази суспензия в продължение на 1 h при стайна температура и след това сместа се бърка в продължение на 3 h 55,5 g /0,6 M/ хлорацетон се добавят и реакционната смес се бърка в продължение на 16 h при стайна температура. След концентриране чрез изпаряване, към остатъка се добавят 1000 ml вода и твърдата утайка се филтрира във вакуум и се суши до получаване на съединение с формулата



във вид на безцветно твърдо вещество; т.т. 85°C; добив: 96 g /91,7%.

По аналогичен начин се получават следните съединения:

Таблица 1



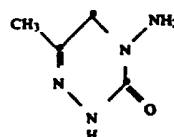
Съединение №	R ₁	R ₂	R ₃	Физически данни
1.1	CH ₃	H	H	т.т. 85°C
1.2	i-C ₃ H ₇	H	H	т.т. 74-75°C
1.3	C/CH ₃ / ₃	H	H	т.т. 67°C

1.4	C_6H_5	H	H	т.т. 100-102°C масло масло т.т. 76-77°C
1.5	CH_3	CH_3	H	
1.6	CH_3	CH_3	CH_3	
1.7	C_2H_5	H	H	
1.8		H	H	т.т. 77-78°C
	H	H	H	
	C_2H_5	CH_3	H	
	n- C_3H_7	H	H	
		CH_3	H	
	H	CH_3	H	
	i- C_3H_7	CH_3	H	
	i- C_3H_7	CH_3	CH_3	
	$C/CH_3/3$	CH_3	H	
	CH_3	C_2H_5	H	
	CH_3	C_2H_5	CH_3	
		CH_3	CH_3	
		C_2H_5	CH_3	

Пример Р.2: 2,3,4,5-тетрахидро-3-оксо-4-амино-6-метил-1,2,4-триазин

210 g /1,0 M/ от 2-оксо-5-трифлуорометил-2,3-дихидро-1,3,4-оксадиазол-3-ацетон се смесват при охлаждане с 250 ml хидразин хидрат. Полученият бистър кафяв разтвор се концентрира чрез изпаряване под вакуум, след като е бил разбъркван в продължение на 2 h и остатъкът се хроматографира върху силикагел/метиленхлорид/метанол 9:1/. Разтворителят се изпарява и от полученото масло след

добавянето на етер кристализира съединението с формула



/съединение № 2.1./

т.т. 117°-119°C; добив: 64 g /50%/.
35

По аналогичен начин се получават следните съединения:

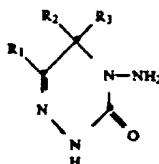


Таблица 2

Съединение №	R_1	R_2	R_3	Т.т., °C
2.1	CH_3	H	H	117-119
2.2	CH_3	CH_3	H	172-174
2.3	CH_3	CH_3	CH_3	138-139
2.4	C_2H_5	H	H	143-145

2.5	i-C ₃ H ₇	H	H	79-81
2.6	C/CH ₃ / ₃	H	H	148-150
2.7		H	H	94-95
2.8	C ₆ H ₅	H	H	199-202
2.9	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	206-210
	H	H	H	
	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	H	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	C/CH ₃ / ₃	CH ₃	H	
	C/CH ₃ / ₃	CH ₃	CH ₃	
		CH ₃	CH ₃	
		CH ₃	H	

Пример Р.3:

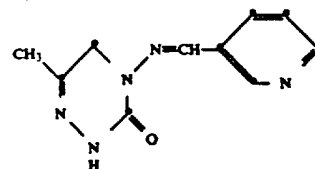
2,3,4,5-тетрахидро-3-оксо-4-[/пиридин-3-ил/-метиленамино]-6-метил-1,2,4-триазин

26,8 g /0,25 M/ пиридин-3-карбалдехид и 1 капка концентрирана HCl се прибавят при 60°C към 32 g /0,25 M/ 2,3,4,5-тетрахидро-3-оксо-4-амино-6-метил-1,2,4-триазин, разтворен в 250 ml етанол.

След кипене в продължение на половин час на обратен хладник реакционната смес се охлажда и твърдата част се изолира посредством филтриране, промива се с етера и се изсу-

шава като дава съединението с формула

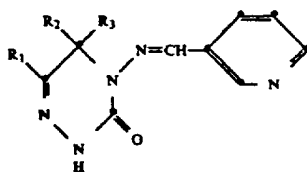
/съединение № 3.1/



във вид на твърди безцветно вещество; т.т. 227°-228°C; добив: 48 g /90%/. 30

По аналогичен начин се получават следните съединения: 35

Таблица 3



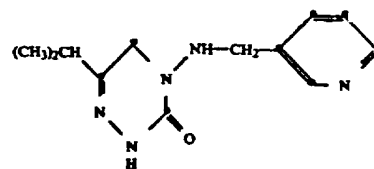
Съединение №	R ₁	R ₂	R ₃	Физически данни
3.1	CH ₃	H	H	т.т. 227-228°C
3.2	CH ₃	CH ₃	H	т.т. 139-141°C
3.3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	т.т. 158°C
3.4	C ₂ H ₅	H	H	т.т. 223-224°C
3.5	i-C ₃ H ₇	H	H	т.т. 201-203°C

3.6		H	H	т.т. 243-244°C
3.7	C/CH ₃ / ₃	H	H	т.т. 195-196°
3.8	C ₆ H ₅	H	H	т.т. 263-264°C
3.9	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	т.т. 246-247°C
	H	H	H	
	H	CH ₃	H	
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
	n-C ₃ H ₇	H	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
		CH ₃	H	
		CH ₃	CH ₃	
	C/CH ₃ / ₃	CH ₃	H	
	C/CH ₃ / ₃	CH ₃	CH ₃	
	n-C ₄ H ₉	H	H	
	C ₆ H ₅	CH ₃	H	
	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	

Пример Р.4: 2,3,4,5-тетрахидро-3-оксо-
[/пиридин-3-ил/-метиламино]-6-изопропил-
1,2,4-триазин

37,8 g /1 M/ натриев борохидрид се прибавя на порции към суспензия от 24,5 g /0,1 M/ 2,3,4,5-тетрахидро-3-оксо-4-[/пиридин-3-ил/-метиленамино]-6-изопропил-1,2,4-триазин в 800 ml метанол, след това реакционната смес се разбърква в продължение на няколко часа при стайна температура и след това се кипи в продължение на 12 h на обратен хладник. След изпаряване на разтворителя остатъкът се разбърква с ацетонитрил и след това се филтрира. След концентриране на аце-

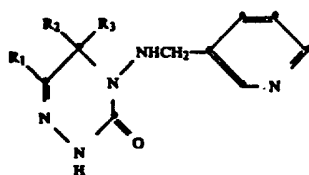
тонитрилния разтвор чрез изпаряване, остатъкът се разбърква с етер и кристалното вещество се изолира чрез филтриране, като дава съединението с формула



във вид на безцветен кристален прах;
т.т. 105-107°C; добив: 12 g /49% /

По аналогичен начин се получават следните съединения:

Таблица 4

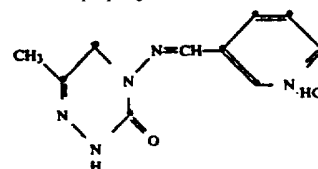


Съединение	R ₁	R ₂	R ₃	Физически данни
4.1	i-C ₃ H ₇	H	H	т.т. 105-107°C
4.2	CH ₃	H	H	т.т. 161-163°C
4.3	C/CH ₃ / ₃	H	H	т.т. 162-164°C
4.4	C ₂ H ₅	H	H	т.т. 94-96°C
4.5		H	H	т.т. 133-135°C
4.6	CH ₃	CH ₃	H	т.т. 35°C
4.7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	т.т. 150°C
	H	H	H	
	H	CH ₃	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	H	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
		CH ₃	H	
		C ₂ H ₅	CH ₃	
	C/CH ₃ / ₃	CH ₃	H	
	C/CH ₃ / ₃	CH ₃	CH ₃	
	C/CH ₃ / ₃	C ₂ H ₅	H	
	C ₆ H ₅	H	H	
	C ₆ H ₅	CH ₃	H	

Пример Р.5. 2,3,4,5-тетрахидро-3-оксо-4-[/пиридин-3-ил/-метиленамино]-6-метил-1,2,3-триазинхидрохлорид

21,7 g от 2,3,4,5-тетрахидро-3-оксо-4-[/пиридин-3-ил/-метиленамино]-6-метил-1,2,4-триазин се разтварят при нагряване в 60 ml 2N солна киселина. Горещият разтвор се филтрира и охлажда. Утайката, която изкрystalизира, се изолира чрез филтриране, промива се с алкохол и етер и се изсушава във вакуум, като дава

40 съединението с формулата

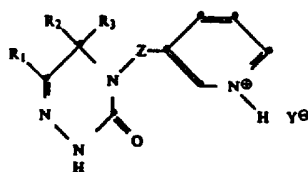


45

във вид на безцветен кристален прах; т.т. 240-241°C с разлагане; добив: 19 g /75%/.

По аналогичен начин се получават следните съединения:

Таблица 5



Съединение №	R ₁	R ₂	R ₃			Т.т. °C
5.1	CH ₃	H	H	-N=CH-	Cl	240-241
5.2	CH ₃	H	H	-N=CH-	iSO ₄	237
5.3	C ₂ H ₅	H	H	-N=CH-	Cl	253
5.4	C ₂ H ₅	H	H	-N=CH-	iSO ₄	205
5.5	C ₂ H ₅	H	H	-N=CH-	NO ₃	181
5.6	CH ₃	H	H	-N=CH-	NO ₃	177
5.7	C ₂ H ₅	H	H	-N=CH-	CH ₃ SO ₃	224-225
5.8	CH ₃	H	H	-N=CH-	CF ₃ CO ₂	196
5.9	CH ₃	H	H	-N=CH-	iPO ₄	206-210
5.10	CH ₃	H	H	-N=CH-	оксалова киселина	218-219
5.11	/CH ₃ / ₃	CH	H	-N=CH-	Cl	229-230
5.12		H	H	-N=CH-	NO ₃	229-230
5.13		H	H	-N=CH-	Cl	250
5.14		H	H	-N=CH-	CF ₃ CO ₂	196-198
5.15		H	H	-N=CH-	оксалова киселина	220
5.16		H	H	-N=CH-	iSO ₄	210
5.17		H	H	-N=CH-	iPO ₄	219

2. Форми на употреба. Примери

Форми за употреба на активните ингредиенты с формула I или комбинации на тези 40

активни ingredienti с други инсектициди или акарициди /навсякъде процентите са тегловни/:

F1. Овлажняващи се пудри	/а/	/в/	/с/
Активен ingredient или комбинация	25%	50%	75%
Натриев лигносулфонат	5%	5%	-
Натриев лауринов сулфат	3%	-	5%
Натриев диизобутилнафталинсулфонат	-	6%	10%
Октилфенол полиетиленгликол	-	2%	-
Етер /7-8 М етиленов окис/			
Високо диспергирана силициева киселина	5%	10%	10%
Каолин	62%	27%	-

Активният ингредиент или комбинацията се смесва с помощни средства и цялата смес се смила в подходяща мелница, позволя-

ваща получаването на овлажняващи се пудри, които могат да се разреждат с вода до получаване на суспензия с желаната концентрация.

F2. Емулгиращ се концентрат	
Активен ингредиент или комбинация	10%
Октилфенол полиетиленгликол	
Етер /4-5 М етиленов окис/	3%
Калциев дидецилбензолсулфонат	3%
Полиглицолов етер на рициновото масло	4%
/36 М етиленов окис/	
Циклохексанон	30%
Ксиленова смес	50%

От този концентрат чрез разреждане с вода могат да се получат емулсии с каквато и

да е желана концентрация.

F3. Прахове	/а/	/в/
Активен ингредиент или комбинация	5%	8%
Талк	95%	-
Каолин	-	92%

Готовите за употреба прахове се получават чрез смесване на активния ингредиент

или комбинацията с носител и чрез смилање на сместа в подходяща мелница.

F4. Екструдиран гранулат	
Активен ингредиент или комбинация	10%
Натриев лигносулфонат	2%
Карбоксиметилцелулоза	1%
Каолин	87%

Активният ингредиент или комбинацията се размесва и смила с помощните материали и сместа последващо се овлажнява с вода.

Сместа се екструдира, гранулира и след това се изсушава във въздушен поток.

F5. Гранули с покритие	
Активен ингредиент или комбинация	3%
Полиетиленгликол /mol тегл. 200/	3%
Каолин	94%

Финосмленият активен ингредиент или комбинацията се хомогенизира в миксер с ов-

лажнения с полиетилен гликол каолин. По този начин се получават гранулати с покритие.

F6. Суспензионен концентрат	
Активен ингредиент или комбинация	40%
Етиленгликол	10%
Нонилфенол полиетиленгликол	6%
Етер (15 М етиленов окис)	
Натриев лигносулфонат	10%
Карбоксиметилцелулоза	1%
37% воден разтвор на формалдехид	0,2%
Силиконово масло във вид на 75% водна емулсия	0,8%
Вода	32%

Финосмленият активен ингредиент или комбинацията се смесва много добре с помощните средства, като се получава суспензионен концентрат, от който чрез разреждане с вода могат да се получат суспензии с всяка желана концентрация.

3. Биологични примери

Пример В.1: Действие срещу *Aedes aegypti* /larvae/.

Върху повърхността на 150 ml вода в контейнер концентрация от 400 ppm се нанася чрез отпипетирване 0,1% разтвор от изследваното съединение в ацетон. След изпаряването на ацетон в резервоара се пускат 30 до 40 двудневни *Aedes* ларви. Отчита се смъртността след 2 и 7 дни.

В този тест показват добра активност съединенията от пример Р.3 до Р.5.

Пример В.2: Контактното действие срещу *Aphis craccivora*.

Преди началото на теста 4-до 5-дневен разсад от грах /*Vicia faba*/, култивиран в саксийки, се заразява с по около 200 насекоми на саксийка от вида *Aphis craccivora*, 24 часа по-късно изследваните растения се напръскват директно с водна форма на приложение, съдържаща 12,5 ppm от изследваното съединение. За всяко съединение се използват по две растения и след 24 и 72 h се отчита смъртността. Тестът се провежда при 21-22°C и при относителна влажност от около 55%.

При този тест добра активност показват съединенията от пример Р.3 до Р.5.

Пример В.3. Системно действие срещу

Aphis craccivora.

Вкоренени бобови растения се преместват в саксийки, съдържащи 600 cm³ почва. 50 ml от формата за приложение (приготвена от 25% омокряща се пудра) на изследваното съединение с концентрация 400 ppm се поливат директно върху почвата във всяка саксийка.

След 24 h израсналите части на растенията се заразяват с листни въшки и върху растенията се поставя пластмасов цилиндър, за да предпазят въшките от всякакъв възможен контакт с изследваното съединение било по директен път или чрез газовата фаза.

Смъртността се отчита 48 и 72 h след началото на теста. За всяко изследвано съединение се използват по две растения, всяко в отделна саксийка. Тестът се провежда при 25°C и при относителна влажност от около 70%.

При този тест добра активност показват съединенията съгласно пример Р.3. до Р.5.

Пример В.4. *Myzus persicae*.

4 дни преди третирането пепероновите растения (на туфи) (в стадий на 6-тия лист, в саксийки) се заразяват с популация на *Myzus persicae* /R шам/ чрез поставяне на 2-3 cm дълги разсади от грах, добре заселени с листни въшки върху пепероновите /туфообразните/ растения. Щом граховите разсади започнат да изсъхват, листните въшки мигрират върху изследваните растения. 24 часа по-късно растенията се напръскват директно обилно с водна суспензия, приготвена от 25% омокряща се пудра, съдържащо 100 ppm от изследваното съединение. За всяко съединение се из-

ползват по четири растения. Смъртността се отчита 7 дни след приложението. Тестът се провежда при 21-22°C и около 60% относителна влажност.

При този тест съединенията съгласно примери Р.3 до Р.5 показват смъртност от 80-100%.

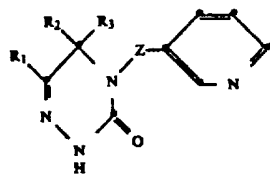
Пример В.5. Тест за дългосрочно действие върху *Myzus persicae*.

Пеперонови /туфообразни/ растения (в стадий 6-ти лист, в саксийки) се обработват чрез напръскване с изследвания разтвор, и 2 дни след обработката растенията се заразяват с популация на *Myzus persicae* /R шам/, както е описано в пример В.4.5 дни след заразяването на растенията се прави оценката на смъртността в проценти.

Съединенията съгласно примери Р.3 до Р.5 показват смъртност от 50-100% при концентрации от 100 ppm.

Патентни претенции

1. Съединение с формула



в която R_1 е водород, C_1 - C_{12} алкилов, C_3 - C_6 циклоалкилов, C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_6 алкилов, C_1 - C_2 халогеналкилов, фенилов, бензилов, фенетилов, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов, или фенилов, бензилов, фенетилов, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов радикал, който е моно- или дисубституиран с халоген, C_1 - C_5 алкилов, C_1 - C_2 халогеналкилов, метокси и/или от етоксигрупи, R_2 е водород, C_1 - C_6 алкилов или C_3 - C_6 циклоалкилов, или е фенилов радикал, който е несубституиран или субституиран с C_1 - C_{12} алкилов, халоген или C_1 - C_{12} халогеналкилов радикал или R_1 и R_2 заедно образуват наситен или ненаситен 3- до 7-членен въглероден пръстен; R_3 е водород или C_1 - C_6 алкилов радикал и Z е $-N=CH-$ или $-NH-CH_2-$, или негова сол с органична или неорганична киселина.

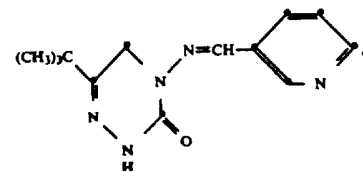
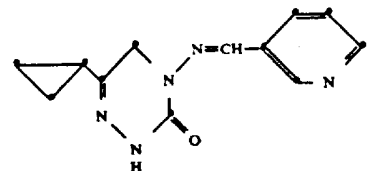
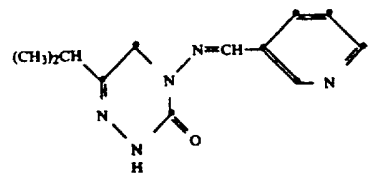
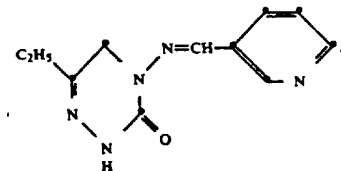
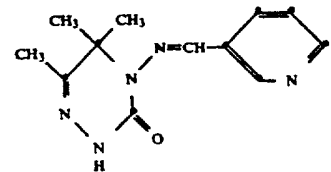
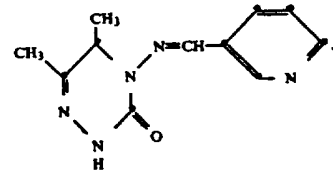
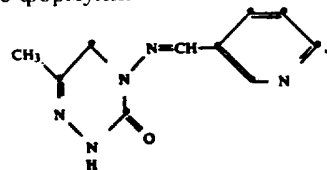
2. Съединение съгласно претенция 1, където R_1 е водород, C_1 - C_6 алкил, C_3 - C_5 циклоалкил, фенил или фенил, който е моно- или дисубституиран с халоген, C_1 - C_3 алкил, метокси

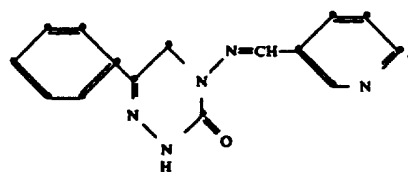
или от етоксигрупи, всеки един от R_2 и R_3 е водород или C_1 - C_4 алкил и Z е $-N=CH-$ или $-NH-CH_2-$.

3. Съединение съгласно претенция 2, където R_1 е водород, C_1 - C_4 алкил, циклопропил или фенил; R_2 е водород, метил или етил; R_3 е водород или метил, и Z е $-N=CH-$.

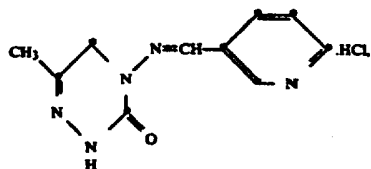
4. Съединение съгласно претенция 2, където R_1 е водород, C_1 - C_4 алкил, циклопропил или фенил; R_2 е водород, метил или етил; R_3 е водород или метил; и Z е $-NH-CH_2-$.

5. Съединения съгласно претенция 3 със следните формули:

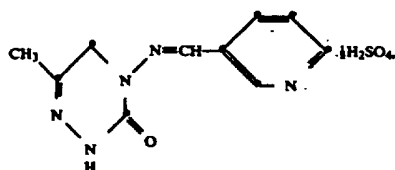




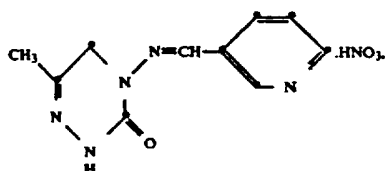
5



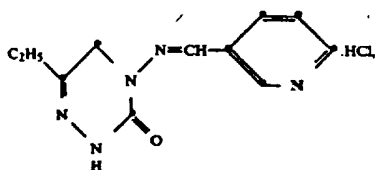
10



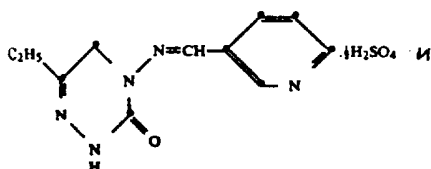
15



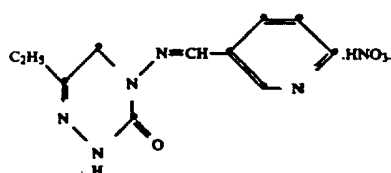
20



25

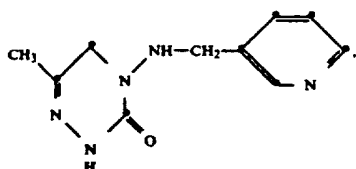


30

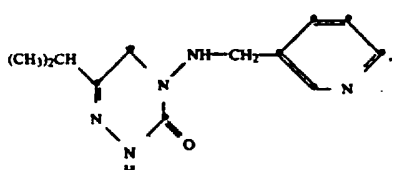


35

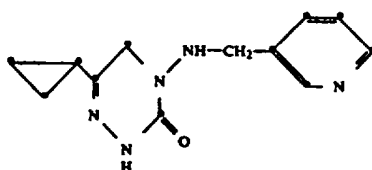
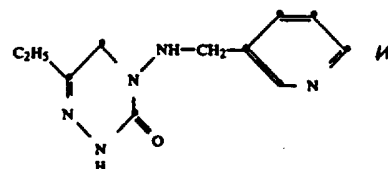
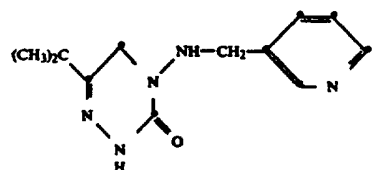
6. Съединения съгласно претенция 4 със следните структурни формули:



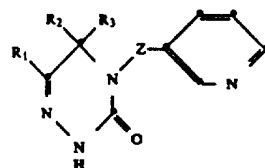
40



45



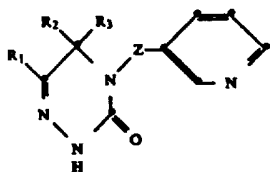
7. Състав за борба с насекоми и паякообразни, характеризиращ се с това, че съдържа като активен компонент ефективно количество от съединението с формула I



I

в която R_1 е водород, C_1 - C_{12} алкилов, C_3 - C_6 циклоалкилов, C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_6 -алкилов, C_1 - C_2 халогеналкилов, фенилов, бензилов, фенетилов, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов, или фенилов, бензилов, фенетилов, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов радикал, който е моно- или дисубституиран с халоген, C_1 - C_5 алкил, C_1 - C_2 халогеналкилов, метокси и/или от етоксигрупи; R_2 е водород, C_1 - C_6 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил, или е фенил, който е несубституиран или субституиран от C_1 - C_{12} алкил, халоген или от C_1 - C_{12} халогеналкил, или R_1 и R_2 заедно образуват наситен или ненаситен 3- до 7-членен въглероден пръстен; R_3 е водород или C_1 - C_6 алкил и Z е $-N=CH-$ или $-NH-CH_2-$, или негова сол с органична или неорганична киселина, заедно с подходящи носители и/или помощни вещества.

8. Метод за борба със селскостопански вредители, подбрани от насекомите и паякообразните по и в растенията и животните, характеризиращ се с това, че вредителите в различните стадии на тяхното развитие се поставят в контакт със съединение с формула I

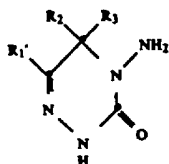


в която R_1 е водород, C_1 - C_{12} алкилов, C_3 - C_6 циклоалкилов, C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_6 -алкилов, C_1 - C_2 халогеналкилов, фенилов, бензилов, фенетилов, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов, или фенилов, бензилов, фенетилов, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов радикал, който е моно- или дисубституиран с халоген, C_1 - C_5 алкил, C_1 - C_2 халогеналкил, метокси и/или от етоксигрупи; R_2 е водород, C_1 - C_6 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил, или е фенил, който е несубституиран или субституиран от C_1 - C_{12} алкил, халоген или от C_1 - C_{12} халогеналкил, или R_1 и R_2 заедно образуват наситен или ненаситен 3- до 7-членен въглероден пръстен, R_3 е водород или C_1 - C_6 алкил и Z е $-N=CH-$ или $-NH-CH_2-$, или негова сол с органична или неорганична киселина.

9. Метод съгласно претенция 8, характеризира се с това, че се прилага за борба с растително-деструктивните насекоми.

10. Метод съгласно претенция 9, характеризира се с това, че се прилага за борба със смучещи насекоми.

11. Съединение с формула IIa



IIa

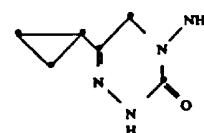
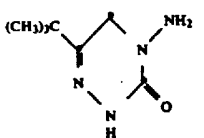
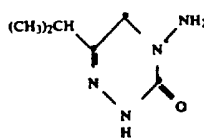
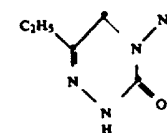
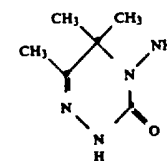
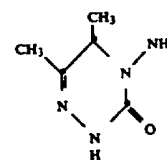
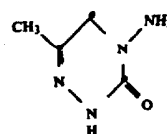
в която R_1 е водород, C_1 - C_{12} алкилов, C_3 - C_6 циклоалкилов, C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_6 -алкилов, C_1 - C_2 халогеналкилов, бензилов, фенетилов, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов, или фенилов, бензилов, фенетилов, фенпропилов, фенбутилов или фенпентилов радикал, който е моно- или дисубституиран от халоген, C_1 - C_5 алкил, C_1 - C_2 халогеналкил, метокси и/или от етоксигрупи; R_2 е водород, C_1 - C_6 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил, или е фенил, който е несубституиран или субституиран с C_1 - C_{12} алкил, халоген или от C_1 - C_{12} халогеналкил, или R_1 и

R_2 заедно образуват наситен или ненаситен 3- до 7-членен въглероден пръстен; и R_3 е водород или C_1 - C_6 алкил.

12. Съединение съгласно претенция 11, където R_1 е водород, C_1 - C_6 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил, или фенил, който е моно- или дисубституиран с халоген, C_1 - C_3 алкил, метокси или етоксигрупи; и всеки един от R_2 и R_3 е водород или C_1 - C_4 алкил.

13. Съединение съгласно претенция 12, където R_1 е водород, C_1 - C_4 алкил или циклопропил; R_2 е водород, метил или етил; и R_3 е водород или метил.

14. Съединение съгласно претенция 13 със следната структурна формула:



и

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Р.Йовович

Редактор: Р.Николова

Пор. 38187

Тираж: 40 ЗС