

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 533

K PATENTU

(21) PV 2856-87 A
(22) Přihlášeno 22 04 87
(30) Právo přednosti od 31 05 86 DE
(P 36 18 354.7)

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 55/00

(40) Zveřejněno 12 07 89
(45) Vydáno 28 11 90

(72) Autor vynálezu

SCHUBERT HANS HERBERT dr., FRANKFURT/M.
SALBECK GERHARD dr., HOFHEIM/TS.
LÖDERS WALTER dr., HEUSENSTAMM
KNAUF WERNER dr., EPPSTEIN/TS.
WALTERSDORFER ANNA dr., FRANKFURT/M. (DE)

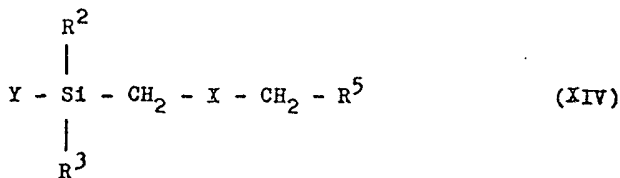
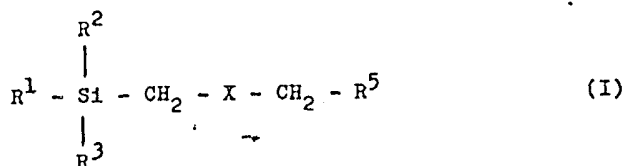
(73) Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M.
(DE)

(54)

Insekticidní a akaricidní prostředek
a způsob výroby účinných látek

(57) Insekticidní a akaricidní prostředek obsahuje jako účinnou složku alespoň jednu sloučeninu vzorce I, ve kterém X znamená CH₂ nebo O, R¹ znamená pyridyl nebo pyrimidyl, přičemž oba zbytky jsou popřípadě substituovány halogenem, C₁₋₃-alkoxylem nebo C₁₋₃-halogenalkoxylem, R² a R³ znamenají C₁₋₃-alkyl a R⁵ znamená pyridyl nebo fenyl, přičemž oba tyto zbytky jsou popřípadě substituovány halogenem nebo/a fenoxyskupinou, která je sama popřípadě ještě substituována halogenem. Účinné látky vzorce I se připravují reakcí silanu vzorce XIV, ve kterém Y znamená nukleofugní odštěpitelnou skupinu, jako halogen nebo sulfonátový zbytek, s organokovovou sloučeninou R¹-M, kde M znamená alkalický kov nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy.

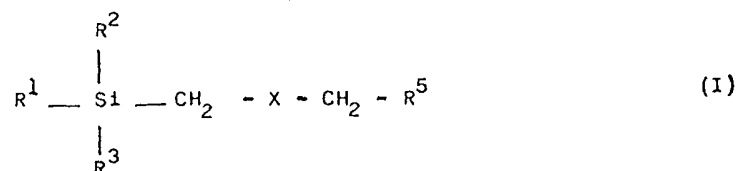


Předložený vynález se týká insekticidního a akaricidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku nové deriváty silanu. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových derivátů silanu, jakož i jejich použití, jakožto účinné složky insekticidních a akaricidních prostředků.

Dosud známé základní struktury insekticidně, akaricidně a nematocidně účinných látek zahrnují velmi rozdílné skupiny látek, jako jsou například deriváty fosforečné kyseliny, chlorované uhlovodíky, N-methylkarbamáty, estery cyklopropankarboxylové kyseliny a benzoylmočoviny, přičemž se uvádí pouze některé z nejdůležitějších. S podivem nebyly však dosud (s jedinou výjimkou, srov. japonský zveřejňovací spis č. 60 123 491) popsány ještě žádné insekticidně, akaricidně a nematocidně účinné sloučeniny, které obsahují v základním skeletu křemík (C. Worthing, The Pesticide Manual, 7. vydání, Lavenham 1983; S. Pawlenko, Organo-Silicium-Verbindungen, v Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980; R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, sv. 1, 6 a 7, Springer-Verlag, Berlin 1970, 1981). Stejná skutečnost platí pro obor herbicidů a také při výzkumu fungicidů došlo dosud pouze v jediném případě k popsání základní struktury obsahující křemík a to pro fungicidy na bázi triazolů (EP-A 68813).

Nyní byly nalezeny nové účinné látky se základní strukturou obsahující křemík s výhodnými aplikačními vlastnostmi v oblasti insekticidů a akaricidů.

Novými sloučeninami podle předloženého vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce I



ve kterém

X znamená methylenovou skupinu nebo atom kyslíku,

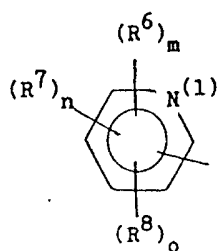
R^1 znamená pyridylovou nebo pyrimidylovou skupinu, přičemž obě tyto skupiny jsou popřípadě substituovány halogenem, alkoxy-skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku nebo halogenalkoxy skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku,

R^2 a R^3 znamenají alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

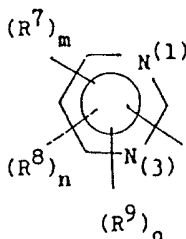
R^5 znamená pyridylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž obě tyto skupiny jsou popřípadě substituovány halogenem nebo/a fenoxyskupinou, přičemž fenoxyskupina sama je ještě popřípadě substituována atomem halogenu,

jakož i jejich různé optické isomery a jejich možné směsi.

Jako popřípadě substituovaná pyridylová skupina ve významu symbolu R^1 nebo pyrimidylová skupina ve významu symbolu R^1 přichází v úvahu výhodně pyridylová, popřípadě pyrimidylová skupina obecných vzorců A, popřípadě B



(A)



(B)

v nichž

$m + n + o$ je větší než 0 nebo rovný 0 a menší než 3 nebo rovný 3,

m, n a o znamenají čísla od 0 do 2,

R^6, R^7, R^8 a R^9 znamenají nezávisle na sobě atom halogenu, alkoxy skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo halogenalkoxy skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku.

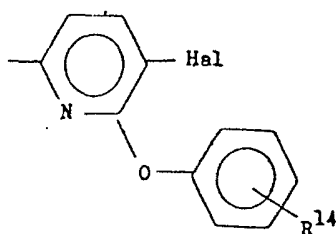
Místo spojení pyridylového zbytku (volná valence) (například v obecném vzorci A) na atom křemíku ve vzorci I je výhodně v poloze 2 nebo 3 pyridylového zbytku ($N =$ poloha 1). Pyrimidylová skupina (například vzorce B) je vázána na atom křemíku výhodně v poloze 2 nebo 5. Výhodné jsou jedenkrát nebo dvakrát substituované pyridylové nebo pyrimidylové skupiny, zejména vzorců A nebo B s $m + n + o = 1$ nebo 2, přičemž substituenty (R^6 až R^9) jsou orientovány zejména v para-nebo v meta-poloze k místu spojení (atom křemíku).

Symbole R^2 a R^3 znamenají výhodně alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, jako methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu a n-propylovou skupinu.

Zvláště výhodně znamenají symboly R^2 a R^3 methylovou skupinu.

R^6 až R^9 znamenají zejména fluor, chlor, brom, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, propoxyskupinu, isopropoxyskupinu, difluormethoxyskupinu, trifluormethoxyskupinu, 1,1,2,2-tetrafluorethoxyskupinu, 2,2,2-trifluorethoxyskupinu, 1,1,2,3,3,3-hexafluorpropoxyskupinu nebo 1,1,2-trifluor-2-chlorethoxyskupinu.

Jako popřípadě substituované pyridylová skupina ve významu symbolu R^5 přichází v úvahu monosubstituovaná pyridylová skupina obecného vzorce E



(E)

ve kterém

R^{14} znamená atom halogenu kromě atomu jodu, a
Hal znamená halogen, zejména fluor, nebo vodík.

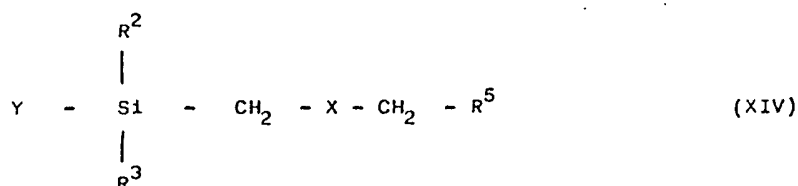
Jako typické příklady pro skupinu R^5 se uvádějí následující skupiny:

pentafluorfenylová skupina, 4-fenoxyfenylová skupina, 3-fenoxyfenylová skupina, 3-(4-fluorfenoxy)fenylová skupina, 3-(4-chlorfenoxy)fenylová skupina, 3-(4-bromfenoxy)fenylová skupina, 3-(3-fluorfenoxy)fenylová skupina, 3-(3-chlorfenoxy)fenylová skupina, 3-(3-bromfenoxy)fenylová skupina, 3-(2-fluorfenoxy)fenylová skupina, 3-(2-chlorfenoxy)fenylová skupina, 3-(2-bromfenoxy)fenylová skupina, 3-(3,5-dichlorfenoxy)fenylová skupina, 3-(3,4-dichlorfenoxy)fenylová skupina, 3-(2,5-dichlorfenoxy)fenylová skupina, 4-fluor-3-fenoxyfenylová skupina, 4-brom-3-fenoxyfenylová skupina, 4-fluor-3-(4-fluorfenoxy)fenylová skupina, 4-fluor-3-(4-chlorfenoxy)fenylová skupina, 4-fluor-3-(4-bromfenoxy)fenylová skupina, 4-fluor-3-(3-fluorfenoxy)fenylová skupina, 4-fluor-3-(3-chlorfenoxy)fenylová skupina, 4-fluor-3-(3-bromfenoxy)fenylová skupina, 4-fluor-3-(2-fluorfenoxy)fenylová skupina, 2-fluor-3-fenoxyfenylová skupina, 2-fluor-3-(4-fluorfenoxy)fenylová skupina, 2-fluor-3-(3-fluorfenoxy)fenylová skupina, 2-fluor-3-(2-fluorfenoxy)fenylová skupina, 3-fluor-5-(4-fluorfenoxy)fenylová skupina, 3-fluor-5-

(3-fluorfenoxy)-fenylová skupina, 3-fluor-5-(2-fluorfenoxy)fenylová skupina, 2-fluor-5-(4-fluorfenoxy)fenylová skupina, 2-fluor-5-(3-fluorfenoxy)fenylová skupina, 2-fluor-5-(2-fluorfenoxy)fenylová skupina, 2-chlor-3-fenoxyfenylová skupina, 3-fluor-5-fenoxyfenylová skupina, 2-fluor-5-fenoxyfenylová skupina, 2-chlor-5-fenoxyfenylová skupina, 2-brom-5-fenoxyfenylová skupina, 4-chlor-3-(4-fluorfenoxy)fenylová skupina, 3-chlor-5-fenoxyfenylová skupina, 3-brom-5-fenoxyfenylová skupina, 4-brom-3-fenoxyfenylová skupina, 6-fenoxy-2-pyridylová skupina, 6-(4-fluorfenoxy)-2-pyridylová skupina, 6-(4-chlorfenoxy)-2-pyridylová skupina, 6-(4-bromfenoxy)-2-pyridylová skupina, 6-(3-fluorfenoxy)-2-pyridylová skupina, 6-(3-chlorfenoxy)-2-pyridylová skupina, 6-(3-bromfenoxy)-2-pyridylová skupina, 6-(2-fluorfenoxy)-2-pyridylová skupina, 6-(2-chlorfenoxy)-2-pyridylová skupina, 6-(2-bromfenoxy)-2-pyridylová skupina.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž insekticidní a akaricidní prostředek, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu shora uvedeného a definovaného obecného vzorce I.

Podle tohoto vynálezu se sloučeniny obecného vzorce I připravují tím, že se nechá reagovat silan obecného vzorce XIV



ve kterém

Y znamená nukleofugní odštěpitelnou skupinu, jako například atom halogenu nebo sulfonátový zbytek,

X, R², R³ a R⁵ mají shora uvedené významy,

a organokovovou sloučeninou typu obecného vzorce XV



ve kterém

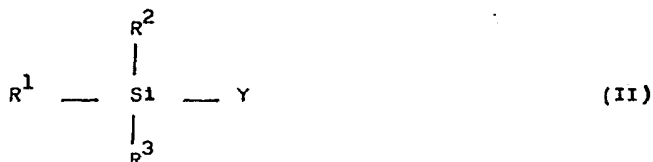
R¹ má shora uvedený význam a

M znamená ekvivalent alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, zejména sodíku, lithia, draslíku nebo hořčíku.

Tento postup bude v další části označován také jako postup f).

Sloučeniny obecného vzorce I se mohou kromě toho připravovat tím, že

a) za účelem přípravy sloučenin obecného vzorce I, ve kterém X znamená skupinu $-\text{CH}_2-$, nechá reagovat silan obecného vzorce II



ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedené významy a

Y znamená nukleofugní odštěpitelnou skupinu, jako například atom halogenu nebo sulfonátový zbytek,

s organokovovou sloučeninou obecného vzorce III



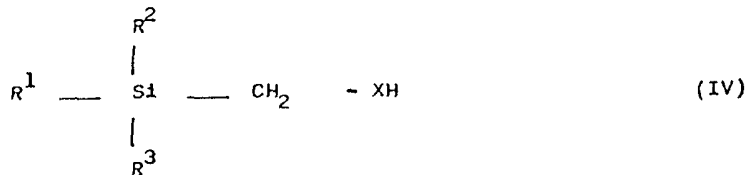
R^5 má shora uvedený význam,

M znamená ekvivalent alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, zejména sodíku, lithia, draslíku nebo hořčíku,

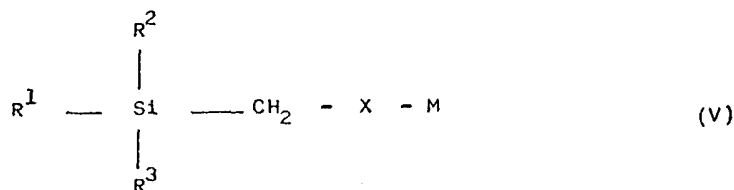
X' znamená methylenovou skupinu,

nebo se

b) nechá reagovat silan obecného vzorce IV nebo V



nebo



ve kterých

R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedené významy a

X a M mají rovněž shora uvedené významy, s alkylačním činidlem obecného vzorce VI



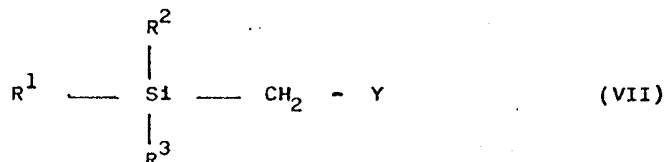
ve kterém

Y a R^5 mají shora uvedené významy,

popřípadě v přítomnosti báze,

nebo se

c) nechá reagovat silan obecného vzorce VII



ve kterém

R^1 , R^2 , R^3 a Y mají shora uvedený význam, s XH-kyselou sloučeninou typu obecného vzorce VIII



ve kterém

X a R^5 mají shora uvedené významy,

v přítomnosti báze,

nebo s organokovovou sloučeninou typu obecného vzorce IX

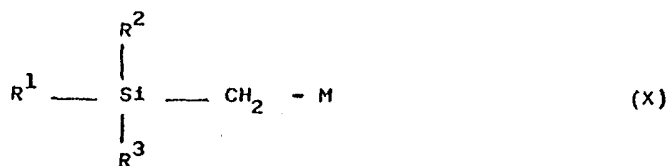


ve kterém

M, X a R^5 mají shora uvedené významy,

nebo se

d) za účelem výroby sloučenin obecného vzorce I, ve kterém X znamená skupinu $-CH_2-$, nechá reagovat silan obecného vzorce X



ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 a M mají shora uvedené významy,
se sloučeninou obecného vzorce XI

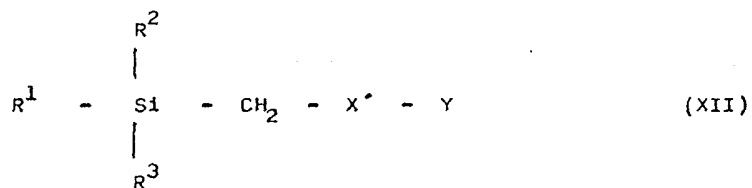


ve kterém

Y , X' a R^5 mají shora uvedené významy,

nebo se

e) za účelem výroby sloučenin obecného vzorce I,
ve kterém X znamená skupinu $-CH_2-$, nechá reagovat silan obecného
vzorce XII



ve kterém

R^1 , R^2 , R^3 , X' a Y mají shora uvedené významy, s organokovovou
sloučeninou obecného vzorce XIII

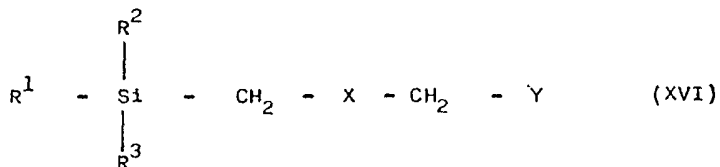


ve kterém

M a R^5 mají shora uvedené významy,

nebo se

g) nechá reagovat silan obecného vzorce XVI



ve kterém

R^1 , R^2 , R^3 ; X a Y mají shora uvedené významy,

s organokovovou sloučeninou typu obecného vzorce XVII



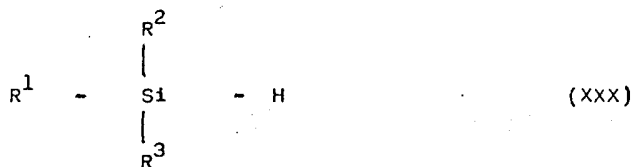
ve kterém

M a R^5 mají shora uvedený význam,

popřípadě v přítomnosti katalyzátorů na bázi přechodových kovů I. nebo VIII. vedlejší skupiny periodického systému prvků, jako bromidu měďného nebo chloridu nikelnatého,

nebo se

h) za účelem výroby sloučenin obecného vzorce I, ve kterém X znamená methylenovou skupinu, nechá reagovat silan obecného vzorce XXX



ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam,

s olefinem obecného vzorce XXXI



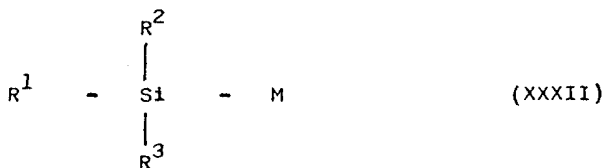
ve kterém

R^5 má shora uvedený význam,

v přítomnosti komplexotvorného činidla prvku VIII. vedlejší skupiny periodického systému prvků jako katalyzátoru,

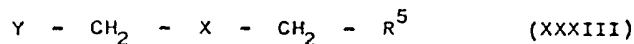
nebo se

i) za účelem výroby sloučenin obecného vzorce I, ve kterém má X jiný význam než methylenovou skupinu, nechá reagovat silan obecného vzorce XXXII



ve kterém

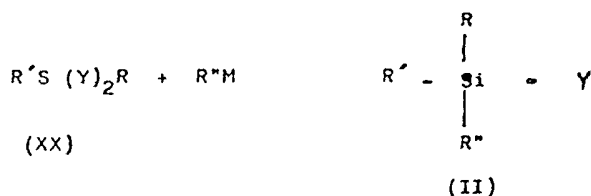
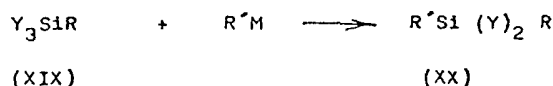
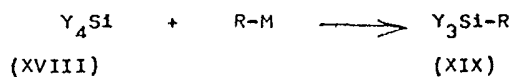
R^1, R^2, R^3 a M mají shora uvedený význam, a alkylačním činidlem obecného vzorce XXXIII



ve kterém

Y, X a R^5 mají shora uvedené významy.

Silany obecného vzorce II, které se používají jako výchozí látky při způsobu výroby podle varianty a), jsou zčásti novými sloučeninami a mohou se vyrábět podle některého z postupů, které jsou o sobě známe z literatury tím, že se použije jako výchozí látky silanu obecného vzorce XVIII, XIX nebo XX, a dosud chybějící organické zbytky se zavedou pomocí vhodných organokovových sloučenin (viz Methoden der org. Chemie, Houben-Weyl, sv. XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1980).



přičemž

R, R', R'' odpovídají zbytkům R^1, R^2 a R^3 , a

Y a M mají shora uvedené významy.

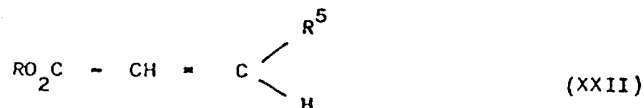
Organokovová činidla obecného vzorce III, která se používají jako výchozí látky při způsobu výroby podle varianty a), jsou zčásti novými sloučeninami a dají se připravovat podle postupů o sobě známých z literatury tím, že se karbonylová sloučenina obecného vzorce XXI



ve kterém

R^5 má shora uvedený význam,

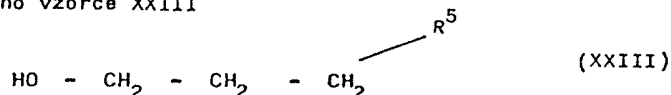
převéde nejprve podle Reformatského (srov. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. XIII/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973), podle Wittiga (srov. Methoden der org. Chem. (Houben-Weyl) sv. El, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982) nebo podle Hornera (srov. L. Horner, Fortschr. Chem. Forsch. 7/1, 1 (1966/67) na odpovídající α , β - nenasycené estery obecného vzorce XXII



ve kterém

R a R^5 mají shora uvedené významy,

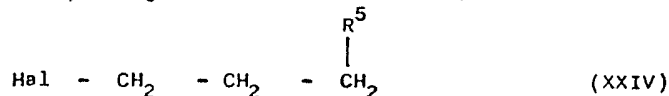
ty se poté podle standardních metod (srov. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. 4/lc a 4/ld, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980 a 1981) redukuje na alkohol obecného vzorce XXIII



ve kterém

R^5 má shora uvedený význam,

a tyto sloučeniny se poté podle standardních metod (srov. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. 5/3 a 5/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960 a 1962) přemění na vhodný halogenid obecného vzorce XXIV



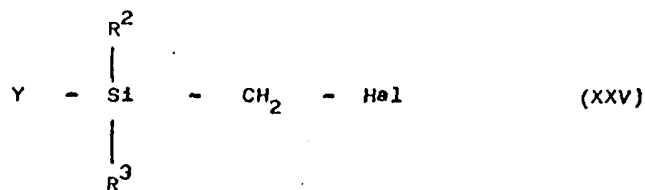
ve kterém

Hal a R^5 mají shora uvedené významy,

který se konečně nechá reagovat s alkalickým kovem nebo s kovem alkalické zeminy na požadované organokovové sloučeniny obecného vzorce III.

Silany obecného vzorce IV a V, které se používají jako výchozí látky při postupu přípravy podle odstavce b), jsou zčásti novými sloučeninami a mohou se vyrábět podle postupů známých z literatury (srov. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980) tím, že se

1) na silan obecného vzorce XXV



ve kterém

R^2 , R^3 a Y mají shora uvedené významy a

Hal znamená brom nebo chlor,

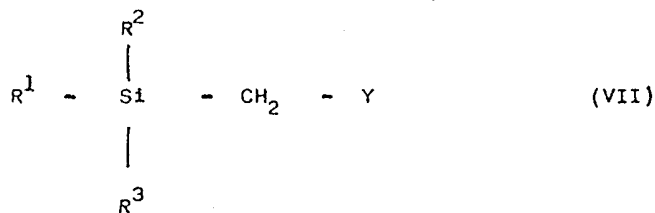
působí organokovovou sloučeninou obecného vzorce XV



ve kterém

R^1 a M mají shora uvedené významy,

za vzniku meziproduktu obecného vzorce VII

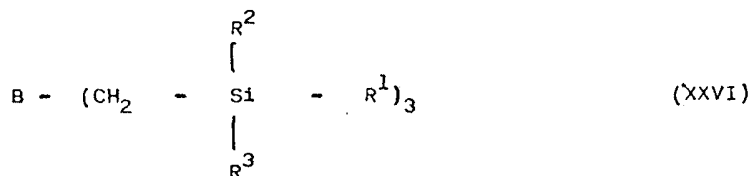


ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedené významy a

Y znamená atom halogenu,

který se pak podle standardních metod (srov. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. 13/3a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982) přemění na boran obecného vzorce XXVI



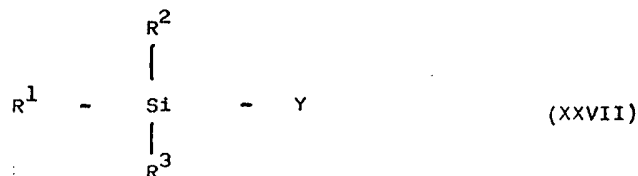
ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedené významy,

a ten se konečně podle metod známých z literatury (srov. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. 13/3c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984) štěpí na žádané sloučeniny obecného vzorce IV, ve kterém X znamená kyslík nebo síru,

nebo tím, že se

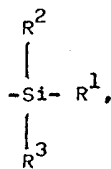
2) silan obecného vzorce XXVII



ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedené významy a

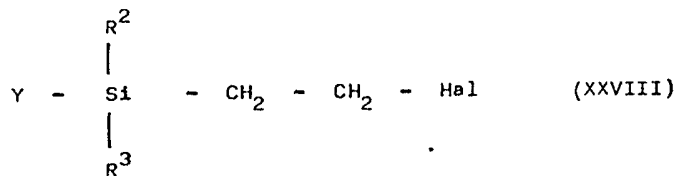
Y znamená atom halogenu nebo skupinu



podle metod známých z literatury (srov. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980), převede působením alkalického kovu na odpovídající metalovaný silan a poté se nechá reagovat s formaldehydem, přičemž se získají sloučeniny obecného vzorce IV, ve kterém X znamená atom kyslíku,

nebo tím, že se

3) silan obecného vzorce XXVIII



ve kterém

R^2 , R^3 a Y mají shora uvedené významy, a

Hal znamená chlor nebo brom,

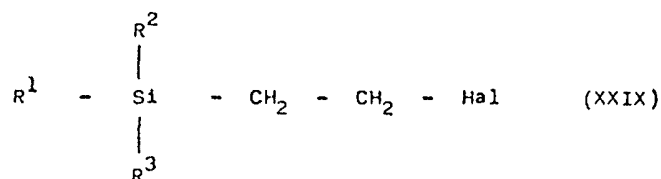
nechá reagovat s organokovovou sloučeninou obecného vzorce XV



ve kterém

R^1 a M mají shora uvedené významy,

načež se vzniklý meziprodukt obecného vzorce XXIX

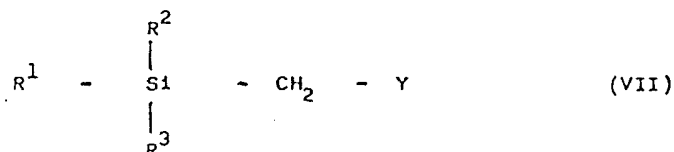


ve kterém

R^1 , R^2 , R^3 a Hal mají shora uvedené významy,

nechá reagovat s alkalickým kovem nebo s kovem alkalické zeminy za vzniku sloučenin obecného vzorce V, ve kterém X znamená skupinu CH_2 .

Silany obecného vzorce VII



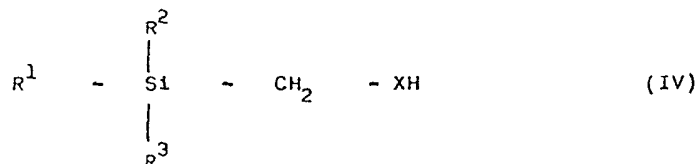
ve kterém

R^1 , R^2 , R^3 mají shora uvedené významy a

Y znamená Hal,

které se používají jako výchozí látky pro postup c), se dají, jak již bylo shora popsáno, připravit reakcí silanů obecného vzorce XXV s organokovovými sloučeninami obecného vzorce XV.

Syntéza sloučenin obecného vzorce VII, ve kterém Y znamená sulfonátovou skupinu, se provádí účelně esterifikací alkoholů obecného vzorce IV



ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedené významy a

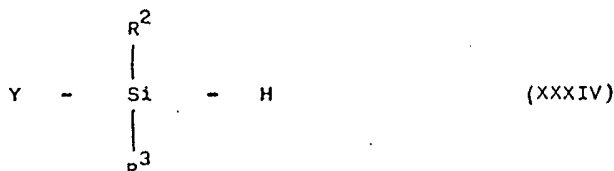
X znamená atom kyslíku,

sloučeninami obsahujícími sulfoskupiny, a to obvyklými metodami (srov. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. IX, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955).

Silany obecného vzorce XXX, které se používají jako výchozí látky při způsobu výroby h), jsou zčásti novými sloučeninami a mohou se připravovat metodami o sobě známými z literatury (srov. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980) tím, že se

1) nechá reagovat silan obecného vzorce

XXXIV



ve kterém

R^2 , R^3 a Y mají shora uvedené významy,

a organokovovou sloučeninou obecného vzorce XI

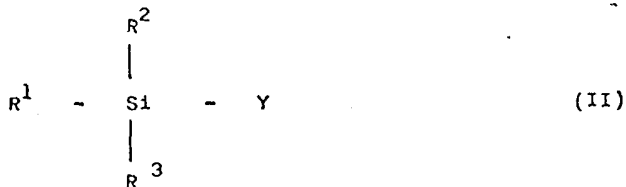


ve kterém

R^1 a M mají shora uvedené významy,

nebo tím, že se

2) silan obecného vzorce II

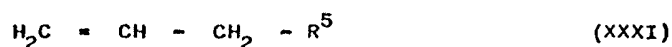


ve kterém

R^1 , R^2 , R^3 a Y mají shora uvedené významy,

redukuje hydridy kovů, jako například hydridem sodným nebo lithiualuminiumhydridem.

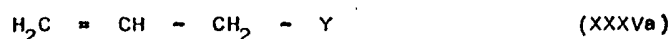
Olefiny obecného vzorce XXXI



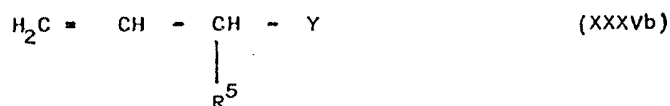
ve kterém

R^5 má shora uvedený význam,

které se používají jako výchozí látky při způsobu výroby h), se mohou vyrábět metodami o sobě známými z literatury tím, že se na olefin obecného vzorce XXXVa



popřípadě obecného vzorce XXXVb



ve kterých

R^5 a Y mají shora uvedené významy,

působí organokovovou sloučeninou obecného vzorce XXXVla



popřípadě obecného vzorce XXXVib



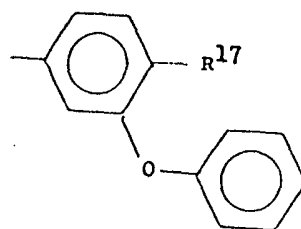
ve kterých

M a R^5 mají shora uvedené významy,

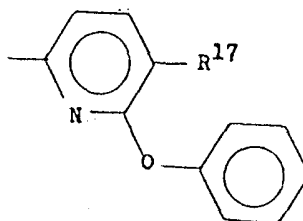
popřípadě v přítomnosti katalyzátorů na bázi přechodových kovů I. nebo VIII. vedlejší skupiny periodického systému prvků, jako CuBr nebo NiCl_2 , získanou z odpovídajícího halogenderivátu.

Sloučeniny obecného vzorce XXXI jsou zčásti novými sloučeninami.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž také způsob výroby sloučenin obecného vzorce XXXI, ve kterém R^5 znamená skupinu vzorce



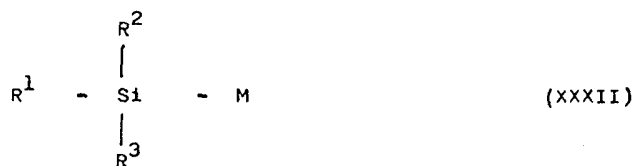
nebo



a R¹⁷ znamená atom vodíku nebo atom halogenu,

přičemž jako halogen přichází v úvahu zejména fluor.

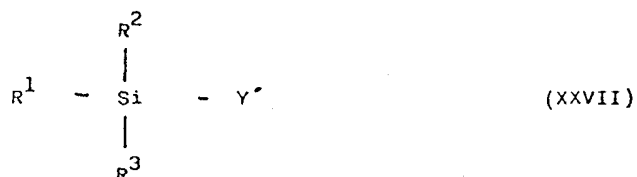
Metalované silamy obecného vzorce XXXII



ve kterém

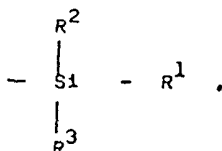
R¹, R², R³ a M mají shora uvedené významy,

které se používají jako výchozí látky při způsobu výroby i), jsou zčásti novými sloučeninami a dají se připravovat podle metod známých z literatury, reakcí eduktu obecného vzorce XXVII



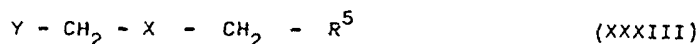
ve kterém

R^1, R^2 a R^3 mají shora uvedené významy a
 Y znamená atom halogenu nebo skupinu



s alkalickým kovem.

Alkylační činidla obecného vzorce XXXIII



ve kterém

Y a R^5 mají shora uvedené významy, a
 X má jiný význam než skupinu CH_2 .

které se používají jako výchozí látky při způsobu výroby i), jsou zčásti rovněž novými sloučeninami a dají se vyrábět podle metod známých z literatury (srov. například Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. V/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962) tím, že se například v případě, že X znamená atom kyslíku, nechá reagovat alkohol obecného vzorce XXXVII



ve kterém

R^5 má shora uvedený význam, v přítomnosti paraformaldehydu s halogenačním činidlem, jako například s chlorovodíkem, bromovodíkem nebo thionylchloridem.

Další sloučeniny obecných vzorců VI, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI a XVII, které se rovněž používají jako výchozí látky, jsou rovněž zčásti novými sloučeninami. Příprava těchto sloučenin se provádí podle různých stupňů syntézy, které již byly citovány v dosavadní literatuře (srov. dosud citovanou literaturu) nebo podle standardních metod organické chemie. Tak se dají organokovové meziprodukty vyrobit například výměnou vodíku kovem nebo - výhodně - výměnou halogenu kovem ve všech svých variantách.

Shora zmíněné varianty postupu a) a d), e), f), g) a i) se provádějí výhodně v ředidle, jehož povaha závisí na druhu použitého organokovového činidla. Jako ředidla se hodí zejména alifatické a aromatické uhlovodíky, jako na-

příklad pentan, hexan, heptan, cyklohexan, petrolether, benzin, ligroin, benzen, toluen a xylol, ethery, jako například diethylether a dibutylether, glykoldimethylether, diglykoldimethylether, tetrahydrofuran a dioxan a konečně všechny možné směsi z dříve uváděných rozpouštědel.

Reakční teplota se u shora uvedených variant postupu pohybuje mezi -75°C a $+150^{\circ}\text{C}$, výhodně mezi -75°C a $+105^{\circ}\text{C}$. Východí látky se používají obvykle v ekvimolárních množstvích. Nadbytek jedné nebo druhé reakční složky je však možný.

Pro dále shora uvedené varianty postupu b) a c) platí v podstatě totéž co bylo uvedeno pro varianty a) a d) až g). Při použití eduktů vzorce IV a VIII se však dají používat ještě další ředidla. Tak se pro tyto případy hodí jako ředidla také ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisopropylketon a methylisobutylketon, estery, jako methylester octové kyseliny a ethylester octové kyseliny, nitrily, jako například acetonitril a propionitril, amidy, jako například dimethylformamid, dimethylacetamid a N-methylpyrrolidon, jakož i dimethylsulfoxid, tetramethylensulfon a hexamethyltriamid fosforečné kyseliny. Jako báze se používají anorganické báze, jako například hydroxidy, hydridy, uhličitany nebo hydrogenuhličitany alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, avšak také organické báze, jako například pyridin, triethylamin, N,N-diisopropylethylamin nebo diazabicykloktan.

Shora uváděná varianta postupu h) se na rozdíl od všech ostatních způsobů syntézy sloučenin obecného vzorce I provádí výhodně bez ředidla. Jako reakční prostředí jsou však vhodné také rozpouštědla, jako cyklohexan, petrolether, benzen, toluen, xylol a další. Jako katalyzátoru se používají komplexní sloučeniny prvků VIII. vedlejší skupiny, periodického systému prvků, jako například H_2PtCl_6 , $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ nebo $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ (srov. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), sv. XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980, str. 51 a další, jakož i tam citovanou literaturu). Poměr katalyzátoru ku reagujícím eduktům závisí na druhu katalyzátoru a pohybuje se v případě H_2PtCl_6 , například v rozmezí od $1 : 10^7$ až $1 : 10^6$.

Isolace a popřípadě čištění sloučenin vzorce I se provádí podle obecně obvyklých metod, například odpařením rozpouštědla (popřípadě za sníženého tlaku) a následující destilací nebo chromatografováním nebo rozdělením surového produktu mezi dvě fáze a poté následujícím obvyklým zpracováním.

Sloučeniny obecného vzorce I jsou ve většině organických rozpouštědel dobře rozpustné.

Účinné látky se při dobré snášitelnosti pro rostliny a příznivé toxicitě pro teplokrevné, hodí k hubení škůdců, zejména hmyzu a sviluškovitých v zemědělství, lesním hospodářství, při ochraně zásob a materiálů, jakož i v oblasti hygieny. Zmíněné látky jsou účinné jak proti normálně citlivým, tak i rezistentním druhům, jakož i proti všem nebo jen jednotlivým vývojovým stádiím škůdců. K výše zmíněným škůdcům náleží:

z řádu stejnonožců (Isopoda), například

stínka zední (*Oniscus asellus*),
svinka obecná (*Armadillidium vulgare*),

- stínka obecná (*Porcellio scaber*);
- z třídy monohonožek (Diplopoda), například
 - mnohonožka slepá (*Blaniulus guttulatus*);
- z třídy stonožek (Chilopoda), například
 - zemivka (*Geophilus carpophagus*),
 - strašník (*Scutigera spec.*);
- z třídy stonožek (Symphyla), například
 - Scutigera* *immaculata*;
- z řádu šupinušek (Thysanura), například
 - rybenka domácí (*Lepisma saccharina*);
- z řádu chvostoskoků (Collembola), například
 - larvénka obecná (*Onychiurus asseus*);
- z řádu rovnokřídých (Orthoptera), například
 - šváb obecný (*Blatta orientalis*),
 - šváb americký (*Periplaneta americana*),
 - Leucophaea maderae*,
 - rus domácí (*Blattella germanica*),
 - cvrček domácí (*Acheta domesticus*),
 - krtonožka (*Gryllotalpa spec.*),
 - saranče stěhovavá (*Locusta migratoria migratorioides*),
 - Melanoplus differentialis*,
 - saranče pustinná (*Schistocerca gregaria*);
- z řádu škvorů (Dermaptera), například
 - škvor obecný (*Forficula auricularia*);
- z řádu všekazů (Isoptera), například
 - všekaz (*Reticulitermes spec.*);
- z řádu vší (Anoplura), například
 - mšička (*Phylloxera vastatrix*),
 - dutílka (*Pemphigus spec.*),
 - veš šatní (*Pediculus humanus corporis*),
 - Haematopinus spec.*,
 - Linognathus spec.*;
- z řádu všenek (Mallophaga), například
 - všenka (*Trichodectes spec.*),
 - Damalinea spec.*;
- z řádu třásnokřídých (Thysanoptera), například
 - třásněnka hnědonohá (*Hercinothrips femoralis*),
 - třásněnka zahradní (*Thrips tabaci*);

z řádu ploštic (Heteroptera), například

kněžíce (*Eurygaster spec.*),
Dysdercus intermedius,
sítěnka řepná (*Piesma quadrata*),
štěnice domácí (*Cimex lectularius*),
Rhodnius prolixus,
Triatoma spec.,

z řádu stejnokřídých (Homoptera), například

molice zelná (*Aleurodes brassicae*),
Bemisia tabaci,
molice skleníková (*Trialeurodes vaporariorum*),
mšice bavlníková (*Aphis gossypii*),
mšice zelná (*Brevicoryne brassicae*),
mšice rybízová (*Cryptomyzus ribis*),
mšice maková (*Doralis fabae*),
mšice jabloňová (*Doralis pomi*),
vlnatka krvavá (*Eriosoma lanigerum*),
mšice (*Hyalopterus arundinis*),
Macrosiphum avenae,
Myzus spec.,
mšice chmelová (*Phorodin humuli*),
mšice střemchová (*Rhopalosiphum padi*),
pidikřísek (*Empoasca spec.*),
křísek (*Euscelis bilobatus*),
Nephotettix cincticeps,
Lecanium corni,
puklice (*Saissetia oleae*),
Laodelphax striatellus,
Nilaparvata lugens,
Aonidiella aurantii,
štitenka břečťanová (*Aspidiotus hederæ*),
červec (*Pseudococcus spec.*),
mera (*Psylla spec.*),

z řádu motýlů (Lepidoptera), například

Pectinophora gossypiella,
piďalka tmavoskvrnáč (*Bupalus piniarius*),
Cheimatobia brumata,
klíněnka jabloňová (*Lithocolletis blancardella*),
mol jabloňový (*Hyponomeuta padella*),
předivka polní (*Plutella maculipennis*),
bourec prsténčitý (*Malacosoma neustria*),
bekyně pižmová (*Euproctis chrysorrhoea*),
bekyně (*Lymantria spec.*),
Bucculatrix thurberiella,
listovníček (*Phyllocnistis citrella*),
osenice (*Agrotis spec.*),
osenice (*Euxoa spec.*),

Feltia spec.,
Earias insulana,
šedavka (*Heliothis* spec.),
blýskavka červivcová (*Laphygma exigua*),
můra zelná (*Mamestra brassicae*),
můra sosnokaz (*Panolis flammea*),
Prodenia litura,
Spodoptera spec.,
Trichoplusia ni,
Carpocapsa pomonella,
bělásek (*Pieris* spec.),
Chilo spec.,
zavíječ kukuřičný (*Pyrausta nubilalis*),
mol moučný (*Ephestia kuehniella*),
zavíječ voskový (*Galleria mellonella*),
Tineola bisselliella,
Tinea pellionella,
Hofmannophila pseudospretella,
obaleč (*Cacoecia podana*),
Capua reticulana,
Choristoneura fumiferana,
Clysis ambiguella,
Homona magnanima,
obaleč dubový (*Tortrix viridana*),

z řádu brouků (*Coleoptera*), například

červotoč proužkovaný (*Anobium punctatum*),
korovník (*Rhizopertha dominica*),
Bruchidius obtectus,
zrnokaz (*Acanthoscelides obtectus*),
tesářík krovový (*Hylotrupes bajulus*),
bázlivec olšový (*Agelastica alni*),
mandelinka bramborová (*Leptinotarsa decemlineata*),
mandelinka řeřišnicová (*Phaedon cochleariae*),
Diabrotica spec.,
dřepčík olejkový (*Psylliodes chrysocephala*),
Epilachna varivestis,
maločlenec (*Atomaria* spec.),
lesák skladištní (*Oryzaephilus surinamensis*),
květopas (*Anthonomus* spec.),
pilous (*Sitophilus* spec.),
lalokonosec rýhovaný (*Otiorrhynchus sulcatus*),
Cosmopolites sordidus,
krytonosec šešulový (*Ceuthorrhynchus assimilis*),
Hypera postica,
kožojed (*Dermestes* spec.),
Trogoderma spec.,

rušník (*Anthrenus spec.*),
kožojed (*Attagenus spec.*),
hrbohlav (*Lyctus spec.*),
blýskáček řepkový (*Meligethes aeneus*),
vrtavec (*Ptinus spec.*),
vrtavec plstnatý (*Niptus hololeucus*),
Gibbium psylloides,
potemník (*Tribolium spec.*),
potemník moučný (*Tenebrio molitor*),
kovařík (*Agriotes spec.*),
Conoderus spec.,
chroust obecný (*Melolontha melolontha*),
chroustek letní (*Amphimallon solstitialis*),
Costelytra zealandica,

z řádu blanokřídých (Hymenoptera), například

hřebenule (*Diprion spec.*),
pilatka (*Hoplocampa spec.*),
mravenec (*Lasius spec.*),
Monomorium pharaonis,
sršeň (*Vespa spec.*),

z řádu dvoukřídých (Diptera), například

komár (*Aedes spec.*),
anofeles (*Anopheles spec.*),
komár (*Culex spec.*),
octomilka obecná (*Drosophila melanogaster*),
moucha (*Musca spec.*),
slunilka (*Fannia spec.*),
bzučivka obecná (*Calliphora erythrocephala*),
bzučivka (*Lucilia spec.*),
Chrysomyia spec.,
Cuterebra spec.,
střeček (*Gastrophilus spec.*),
Hyppobosca spec.,
bodalka (*Stomoxys spec.*),
střeček (*Oestrus spec.*),
střeček (*Hypoderma spec.*),
ováč (*Tabanus spec.*),
Tannia spec.,
muchnice zahradní (*Bibio hortulanus*),
bzunka ječná (*Oscinella frit*),
Phorbia spec.,
květilka řepná (*Pegomya hyoscyami*),
vrtule obecná (*Ceratitis capitata*),
Decus oleae,
tiplice bahenní (*Tipula paludosa*),

z řádu Siphonaptera, například

blecha morová (*Xenopsylla cheopis*),
blecha (*Ceratophyllus spec.*);

z řádu Arachnida, například

Scorpio maurus,
snovačka (*Latrodectus mactans*);

z řádu roztočů (Acarina), například

zákožka svrabová (*Acarus siro*),
klišťák (*Argas spec.*),
Ornithodoros spec.,
čmelík kuří (*Dermanyssus gallinae*),
vlnovník rybízový (*Eriophyes ribis*),
Phyllocoptura oleivora,
klišť (*Boophilus spec.*),
Rhipicephalus spec.,
piják (*Amblyomma spec.*),
Hyalomma spec.,
klišť (*Ixodes spec.*),
prašivka (*Psoroptes spec.*),
strupovka (*Chorioptes spec.*),
Sarcoptes spec.,
roztočík (*Tarsonemus spec.*),
sviluška rybízová (*Bryobia praetiosa*),
sviluška (*Panonychus spec.*),
sviluška (*Tetranychus spec.*).

Dále mají sloučeniny podle vynálezu výtečný účinek proti nematodům poško-
zujícím rostliny, například nematodům rodů *Meloidogyne*, *Heterodera*, *Ditylen-
chus*, *Aphelenchoides*, *Radopholus*, *Globodera*, *Pratylenchus*, *Longidorus* a *Xiphin-
ema*.

Předmětem předloženého vynálezu jsou rovněž prostředky, které obsahují
sloučeniny vzorce I vedle vhodných pomocných prostředků, které se používají
v takovýchto přípravcích.

Prostředky podle vynálezu obsahují obecně 1 až 95 % hmotnostních účinných
látek vzorce I. Tyto prostředky se mohou používat ve formě smáčitelných práš-
ků, emulgovatelných koncentrátů, rozstřikovatelých roztoků, popraší nebo gra-
nulátů ve formě obvyklých přípravků.

Smáčitelné prášky jsou představovány ve vodě rovnoměrně dispergovatelnými
přípravky, které vedle účinné látky kromě ředidla nebo inertní látky obsahují
ještě smáčedla, například polyoxethylované alkylfenoly, polyoxethylované mast-
né alkoholy, alkyl-nebo alkylfenol-sulfonáty a dispergátory, například sodnou
sůl ligninsulfonové kyseliny, sodnou sůl 2,2'-dinaftylmethan-6,6'-disulfonové ky-
seliny, sodnou sůl dibutyl-naftalensulfonové kyseliny nebo také sodnou sůl oleyl-
methyltaurinu.

Emulgovatelné koncentráty se připravují rozpuštěním účinné látky v organickém rozpouštědle, například v butanolu, cyklohexanonu, dimethylformamidu, xylenu nebo také ve výševroucích aromatických uhlovodících nebo uhlovodících za přídavku jednoho nebo několika emulgátorů. Jako emulgátory se mohou používat například vápenaté soli alkylarylsulfonové kyseliny, jako vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny nebo neionogenní emulgátory, jako polyglykolestery mastné kyseliny, alkylarylpolyglykolathery, polyglykolathery mastných alkoholů, kondenzační produkty propylenoxidu a ethylenoxidu, alkylpolyethery, sorbitanestery mastných kyselin, polyoxyethylensorbitanestery mastných kyselin nebo estery polyoxyethylensorbitolu.

Popraše se získávají rozemletím účinné látky s jemně dispergovatelnými pevnými látkami, například s mastkem, přírodními jíly, jako kaolinem, bentonitem, pyrofilitem nebo diatomitem.

Granuláty se mohou vyrábět buď nastříkáním účinné látky na adsorptivní, granulovaný inertní materiál nebo nanášením koncentrátů účinné látky pomocí lepidel, například polyvinylalkoholu, sodné soli polyakrylové kyseliny nebo také minerálních olejů na povrch nosných látek, jako písku, kaolinitu nebo granulovaného inertního materiálu. Vhodné účinné látky se mohou zpracovávat také způsobem obvyklým pro výrobu granulovaných hnojiv, popřípadě ve směsi s hnojivy.

Účinné látky podle vynálezu mohou být přítomny v přípravcích obvyklých na trhu, jakož i v přípravcích určených pro aplikaci a připravených z těchto koncentrovaných přípravků ve směsi s dalšími účinnými látkami, jako insekticidy, návnadami, sterilačními prostředky, akaricidy, nematocidy, fungicidy, látkami určenými pro regulaci růstu nebo herbicidy. K insekticidům počítáme například estery fosforečné kyseliny, karbamáty, estery karboxylové kyseliny, formamidiny, sloučeniny cínu, látky vyrobené mikroorganismy apod.

Výhodnými složkami používanými v takovýchto směsích jsou například:

1. ze skupiny esterů fosforečné kyseliny:

Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, 1-(4-chlorfenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl) fosforyloxypyrazol (TIA-230), Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoat, Ethoprophos, Etrifos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophos, Parathion, Parathion-methyl, Phosalon, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulprofos, Triazophos, Trichlorphon.

2. ze skupiny karbamátů:

Aldicarb, Bendiocarb, BPMC (2-(1-methylpropyl) fenylmethylkarbamát), Butocarboxim, Butoxicarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Primicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb.

3. ze skupiny esterů karboxylových kyselin:

Allethrin, Alphamethrin, Bioallethrin, Bioresmethrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, (α -kyan-3-fenyl-2-methylbenzyl) ester 2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluormethylvinyl) cyklopropankarboxylové kyseliny (FMC 54800), Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerat, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin, Tralomethrin.

4. ze skupiny formamidinů:

Amitraz, Chlordimeform.

5. ze skupiny sloučenin cínu:

Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatinoxid.

6. z dalších sloučenin:

α - a β -Avermectine, Bacillus thuringiensis, Bensultap, Binapacryl, Bisclofentezin, Buprofecin, Cartap, Cyromacin, Dicofol, Endosulfan, Ethoproxyfen, Fenoxycarb, Hexythiazox, 3-[2-(4-ethoxyfenyl)-2-methylpropoxymethyl]-1,3-difenylether (MTI-500), 5-[4-(4-ethoxyfenyl)-4-methylpentyl]-2-fluor-1,3-difenylether (MTI-800), 3-(2-chlorfenyl)-3-hydroxy-2-(2-fenyl-4-thiazolyl) propennitril (SN 72129), Thiocyclam, polyedrické viry, granulované viry.

Obsah účinné látky v aplikačních formách připravených z prostředků běžných na trhu se může pohybovat v širokých mezích. Koncentrace účinné látky v aplikačních formách může být od 0,0000001 až do 100 % hmotnostních účinné látky, výhodně od 0,00001 až do 1 % hmotnostního účinné látky.

Aplikace se provádí obvyklým způsobem, který se přizpůsobuje použitým aplikačním formám.

Účinné látky podle vynálezu jsou vhodné také k potírání ektoparazitů a endoparazitů, výhodně k potírání ektoparazitujícího hmyzu v oblasti veterinární medicíny, popřípadě v oblasti chovu zvířat.

Aplikace účinných látek podle vynálezu se v tomto případě provádí známým způsobem, jako orálně, například ve formě tablet, kapslí, nápojů, granulátů, dermálně, například ve formě ponořovacích lázní, postřiků, nálevů (pour-on a spot-on), jakož i pomocí pudrů. Vhodné dávky a přípravky jsou závislé zejména na druhu a vývojovém stadiu užitkových zvířat a také na stupni napadení hmyzem a dají se snadno zjistit obvyklými metodami. Nové sloučeniny se mohou používat u hovězího dobytka například v dávkách od 0,1 do 100 mg/kg tělesné hmotnosti.

Následující příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu.

A. Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků:

a) Popraš se získá tím, že smísí 10 dílů hmotnostních účinné látky a 90 dílů hmotnostních městku jako inertní látky a směs se rozmělní v kladivovém mlýnu.

b) Ve vodě snadno dispergovatelný, smáččitelný prášek se získá tím, že se smísí 25 dílů hmotnostních účinné látky, 65 dílů hmotnostních křemene s obsahem kaolinu jako inertní látky, 10 dílů hmotnostních draselné soli ligninsulfonové kyseliny a 1 díl hmotnostní sodné soli oleoylmethyltaurinu jako smáčedla a dispergátoru a směs se rozeře v kladivovém mlýnu.

c) Ve vodě snadno dispergovatelný disperzní koncentrát se připraví tím, že se smísí 20 dílů hmotnostních účinné látky se 6 díly hmotnostními alkylfenolpolyglykoletheru (Triton X 207), 3 díly hmotnostními isotridekanolpolyglykoletheru (8 mol ethylenoxidu) a 71 díly hmotnostními parafinického minerálního oleje (rozsah teplot varu například asi 255 až nad 377 °C) a směs se rozeře v třecím kulovém mlýnu na velikost částic pod 5 mikronů.

d) Emulgovatelný koncentrát se dá připravit z 15 dílů hmotnostních účinné látky, 75 dílů hmotnostních cyklohexanonu jako rozpouštědla a 10 dílů hmotnostních oxethylovaného nonylfenolu (10 mol ethylenoxidu) jako emulgátoru.

e) Granulát se dá vyrobit ze 2 až 15 dílů hmotnostních účinné látky a inertního nosiče granulátu, jako je attapulgit, granulovaná pemza nebo/a křemenný písek.

B. Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek

Výrobní předpis

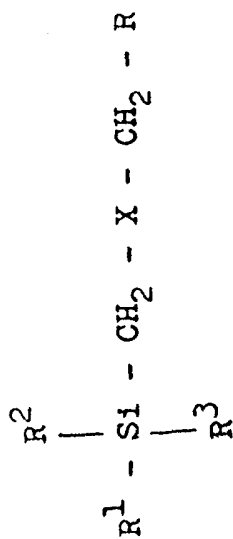
K 2,4 g (0,10 mol) hořčičkových třisek v 10 ml bezvodého tetrahydrofuranu se přikape směs 18,2 g (0,09 mol) 2-ethoxy-5-brompyridinu (získaného z 2,5-dibrompyridinu a ethoxidu sodného v dimethylsulfoxidu), 11,4 g (0,12 mol) chlor-dimethylsilanu a 50 ml bezvodého tetrahydrofuranu, přičemž dochází k silně exothermní reakci. Reakce se ukončí dvouhodinovým zahříváním reakční směsi k varu pod zpětným chladičem. Potom se reakční směs vylije do vody a směs se několikrát extrahuje n-hexanem. Extrakty se promyjí vodou a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se a odpaří se a zbytek se destiluje. Získá se 7 g (43 % teorie) 2-ethoxy-5-dimethylsilylpyridinu ve formě bezbarvého oleje o teplotě varu 140 až 150 °C/933 Pa.

Ke směsi 3,6 g (20 mmol) 2-ethoxy-5-dimethylsilylpyridinu a 4,2 g (20 mmol) 3-allyldifenyletheru se přidají 2 kapky 30% roztoku hexachloroplatičité kyseliny v isopropylalkoholu. Po mírném zahřátí nastane exothermní reakce. Získaný reakční produkt se destiluje v kuličkovém destilačním aparátu a skýtá 3,6 g (46 % teorie) (2-ethoxypyrid-5-yl)-dimethyl- $\left[3-(3\text{-fenoxyfenyl})\text{propyl}\right]$

silanu ve formě bezbarvého oleje o teplotě varu 230 °C/20 Pa,
 $n_D^{20} = 1,5618$.

Podle tohoto předpisu se dají připravit dále uvedené sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém X znamená methylenovou skupinu. Dále uváděné sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém X znamená atom kyslíku, se dají připravit například postupem b) popsaným na str. 18.

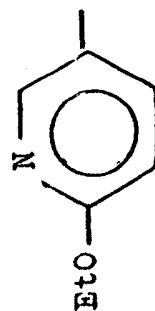
V tabulce používaná zkratka "Et" znamená ethylovou skupinu.



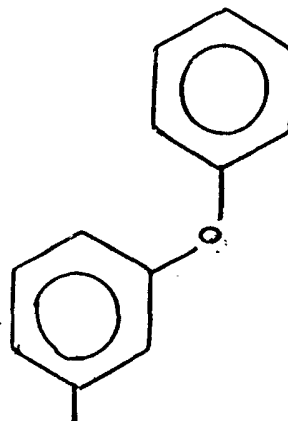
fyzikální data

R⁵

X

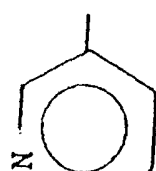
R³R²R¹příklad
číslo

1

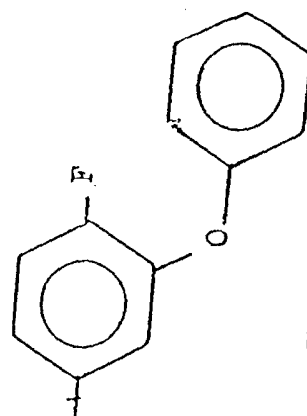
CH₃CH₃CH₂
 t.v. 230 °C/20 Pa
 $n_D^{20} = 1,5618$

příklad R^1
číslo

fyzikální data

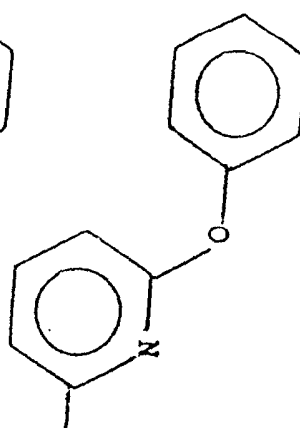


2

CH₃CH₃CH₂

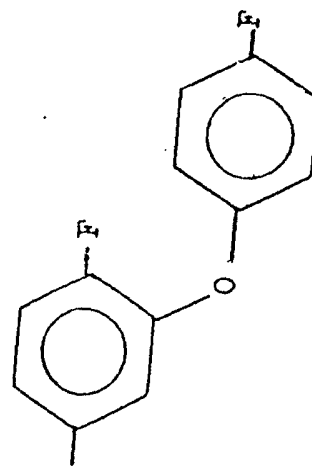
t.v. 220 °C/27 Pa

3

CH₃CH₃CH₂

t.v. 235 °C/27 Pa

5

CH₃CH₃CH₂

t.v. 230 °C/27 Pa

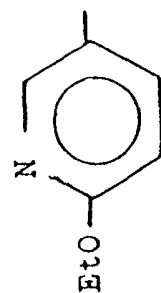
fyzikální data

R⁵

X

R³R²příklad R¹

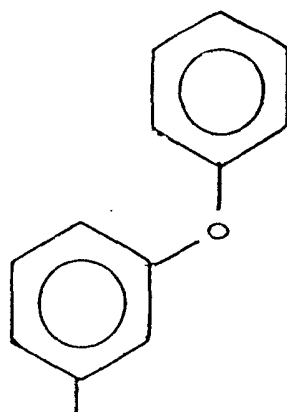
číslo



8

CH₃CH₃

O

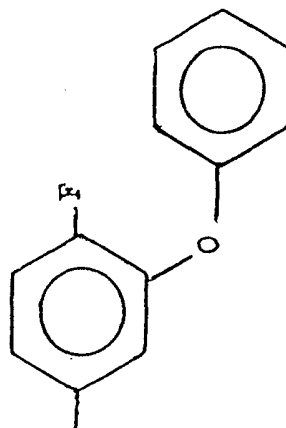


t.v. 230-235 °C/13,3 Pa

"

CH₃CH₃

O

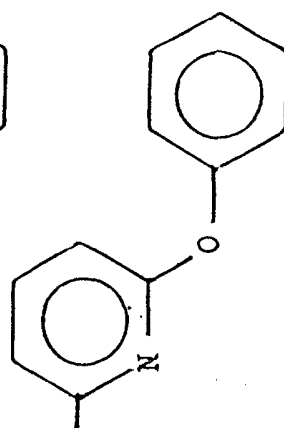


t.v. 205-210 °C/6,7 Pa

"

CH₃CH₃

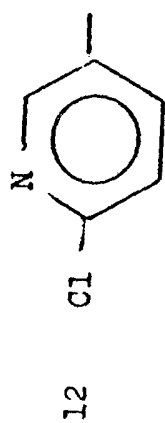
O



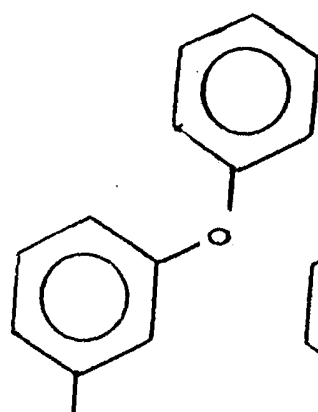
t.v. 235-240 °C/27 Pa

10

příklad číslo	R ¹	fyzikální data			
		R ²	R ³	X	R ⁵

CH₃CH₃CH₂

t.v. 225-230 °C/27 Pa

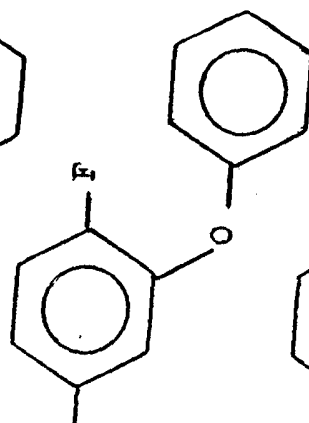


13

"

CH₃CH₃CH₂

t.v. 220 °C/27 Pa



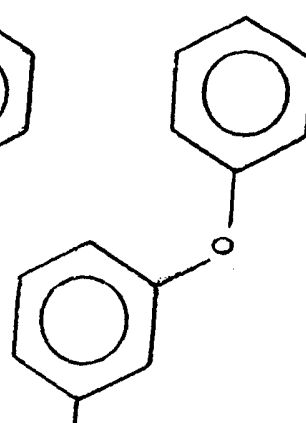
18

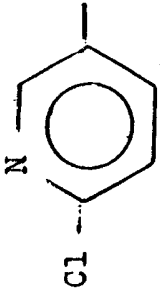
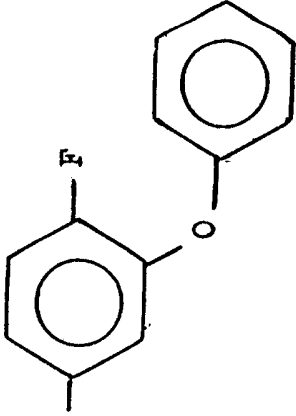
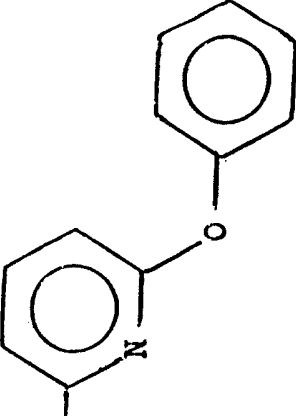
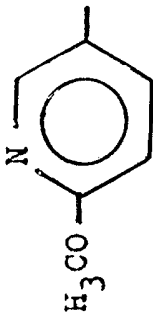
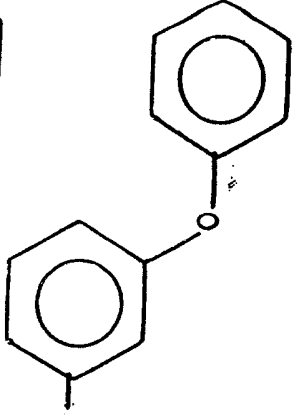
"

CH₃CH₃

O

t.v. 220-225 °C/13,3 Pa



příklad číslo	R^1	R^2	R^3	X	R^5	fyzikální data
19		CH_3	CH_3	O		t.v. 225-230 °C/27 Pa
20	"	CH_3	CH_3	O		t.v. 210-220 °C/6,7 Pa
23		CH_3	CH_3	CH_2		t.v. 205-210 °C/13,3 Pa

příklad
číslo

R¹

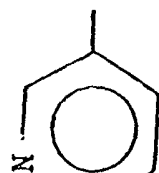
R²

R³

X

R⁵

fyzikální data

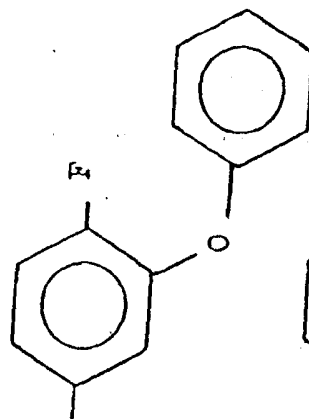


24 H₃CO

CH₃

CH₃

CH₂



t.v. 200-205 °C/6,7 Pa

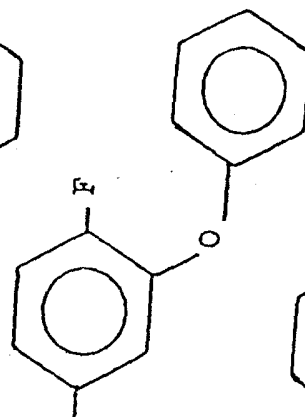
30

"

CH₃

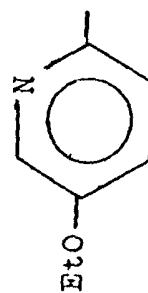
CH₃

O



t.v. 210-220 °C/13,3 Pa

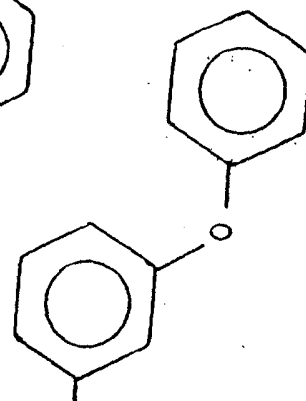
45



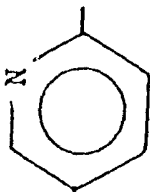
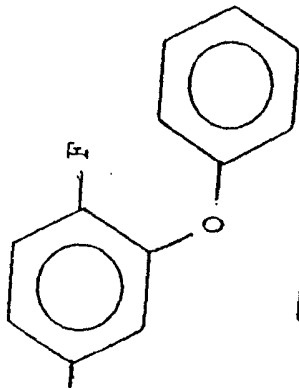
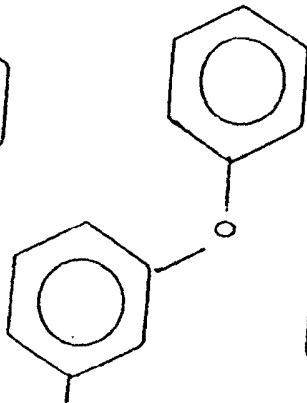
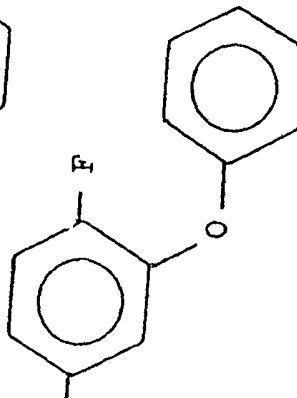
CH₃

CH₃

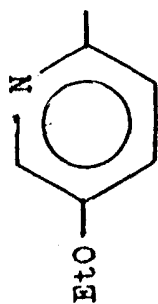
CH₂



t.v. 235 °C/27 Pa

příklad číslo	R ¹	R ²				X	R ⁵	fyzikální data
46		CH ₃	CH ₃	CH ₂			t.v. 225-230 °C/20 Pa	
51	"	CH ₃	CH ₃	O			t.v. 230-240 °C/27 Pa	
52	"	CH ₃	CH ₃	O			t.v. 230-235 °C/28 Pa	

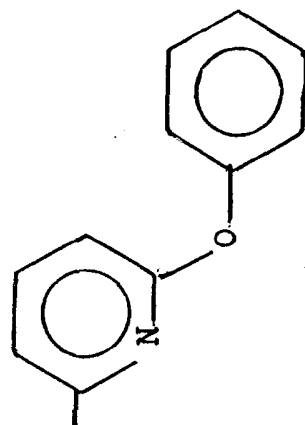
příklad R^1 fyzikální data
číslo



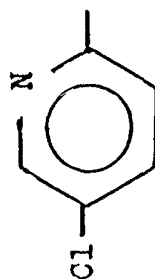
53

 CH_3 CH_3

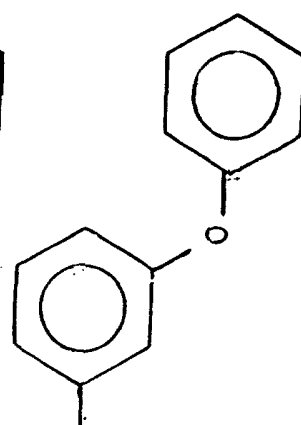
O



t.v. 235-240 °C/27 Pa

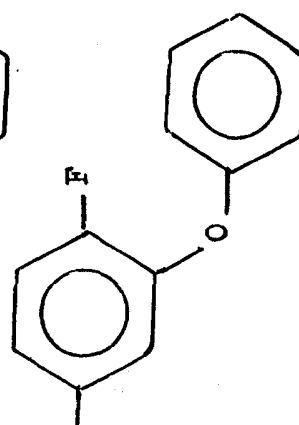


56

 CH_3 CH_3 CH_2 

t.v. 190-200 °C/2,7 Pa

"

 CH_3 CH_3 CH_2 

57

t.v. 205-215 °C/13,3 Pa

příklad

číslo

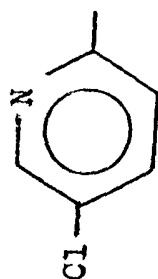
 R^1 R^2 R^3

X

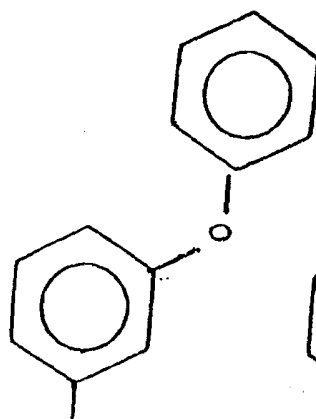
 R^5

fyzikální data

62

 CH_3 CH_3

O



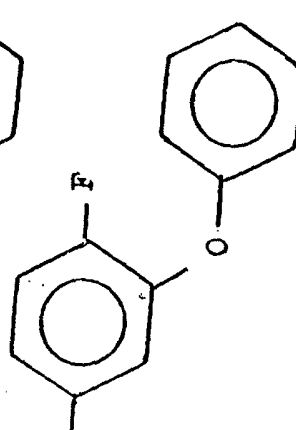
t.v. 215-220 °C/27 Pa

63

"

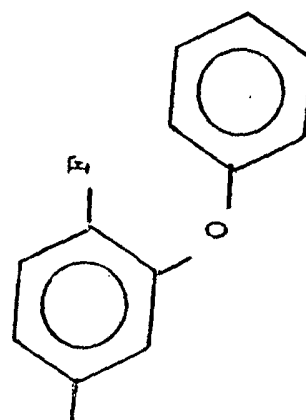
 CH_3 CH_3

O



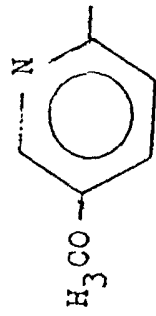
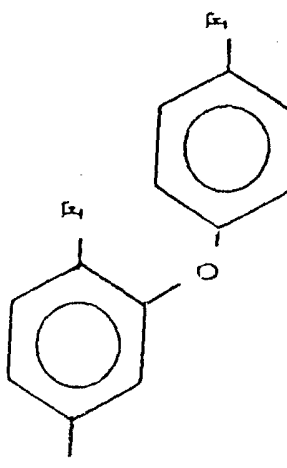
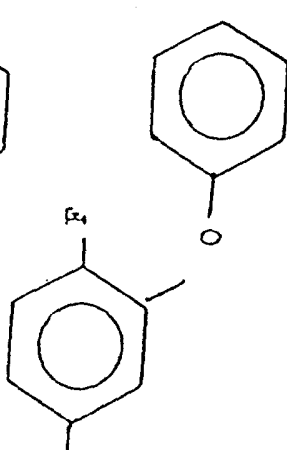
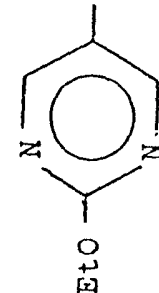
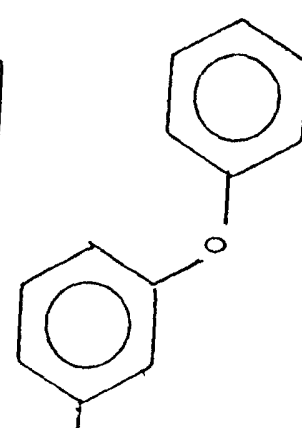
t.v. 210-215 °C/27 Pa

68

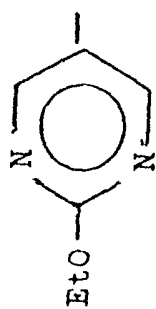
 CH_3 CH_3 CH_2 

t.v. 210-220 °C/13,3 Pa

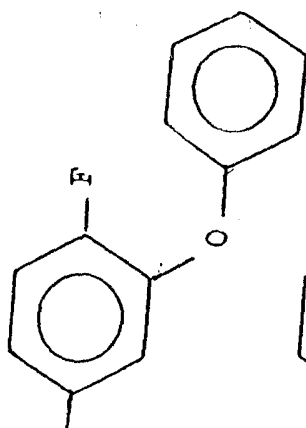
příklad číslo	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁵	fyzikální data
------------------	----------------	----------------	----------------	---	----------------	----------------

71		CH ₃	CH ₃	CH ₂		
74	"	CH ₃	CH ₃	O		t.v. 210-215 °C/6,7 Pa
100		CH ₃	CH ₃	CH ₂		t.v. 250 °C/40 Pa

příklad číslo	R ¹	fyzikální data			
		R ²	R ³	X	R ⁵



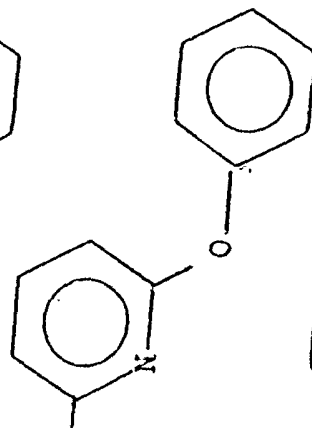
101

CH₃CH₃CH₂

t.v. 235-240 °C/20 Pa

102

"

CH₃CH₃CH₂

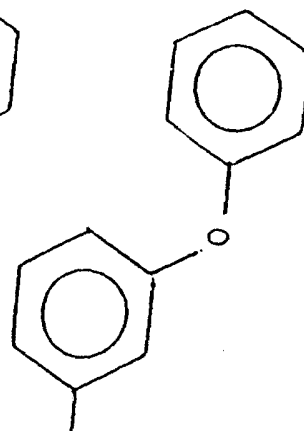
světle žlutý olej

106

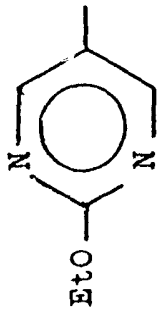
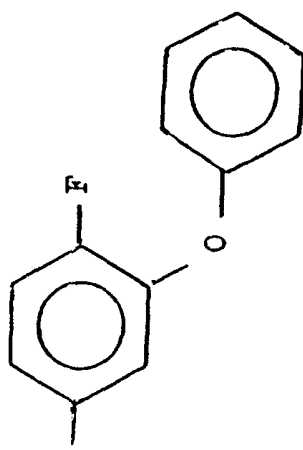
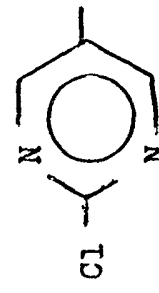
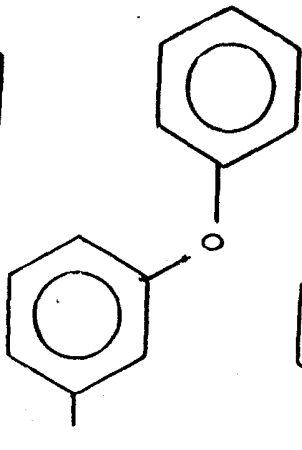
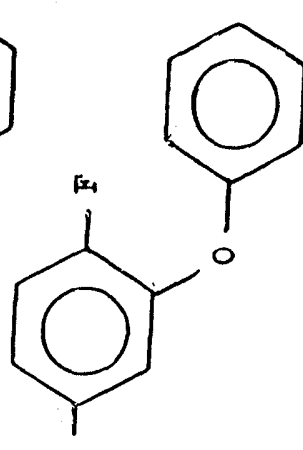
"

CH₃CH₃

O



t.v. 200 °C/6,7 Pa

příklad číslo	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁵	fyzikální data
107		CH ₃	CH ₃	O		t.v. 215-220 °C/6,7 Pa CS 268 533
111		CH ₃	CH ₃	CH ₂		t.v. 235-240 °C/13,3 Pa B2
112	"	CH ₃	CH ₃	CH ₂		t.v. 230-235 °C/6,7 Pa

příklad
číslo

R^1

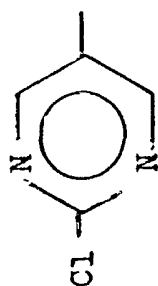
R^2

R^3

X

R^5

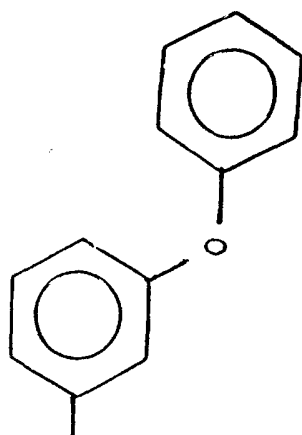
fyzikální data



117

 CH_3 CH_3

O

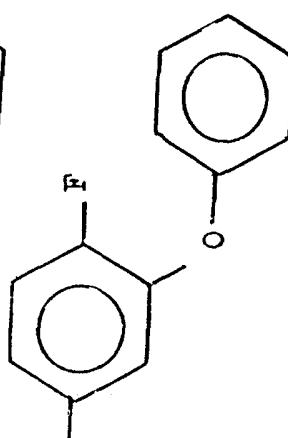


t.v. 235-240 °C/6,7 Pa

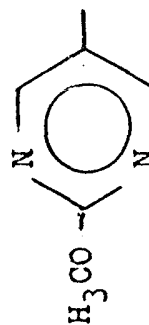
"

 CH_3 CH_3

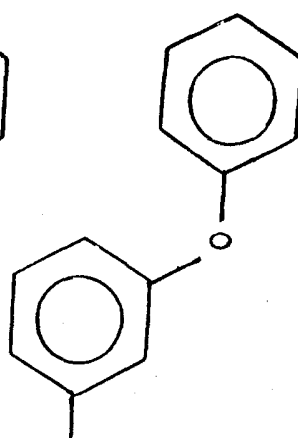
O



t.v. 240 °C/13,3 Pa



122

 CH_3 CH_3 CH_2 

t.v. 235-245 °C/6,7 Pa

CS 268 533 B2

příklad
číslo

R¹

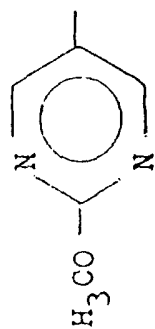
R²

R³

X

R⁵

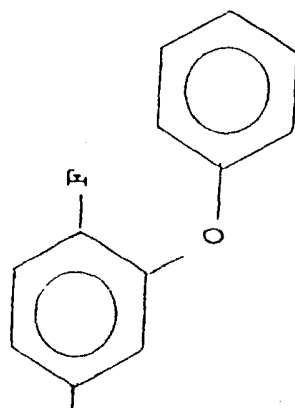
fyzikální data



CH₃

CH₃

CH₂



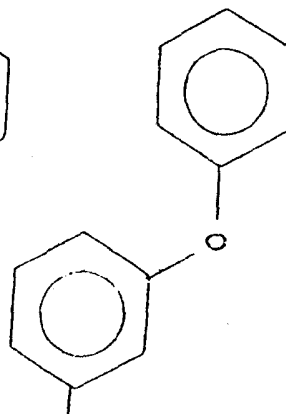
t.v. 240 °C/13,3 Pa

"

CH₃

CH₃

O



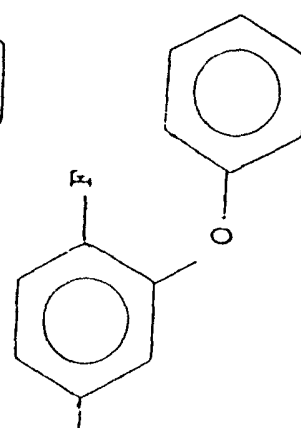
světlo žlutý olej

"

CH₃

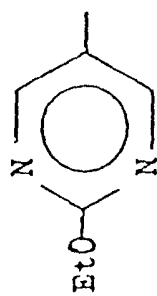
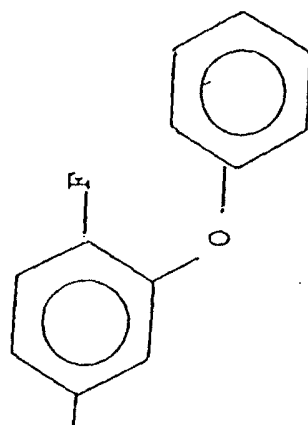
CH₃

O



t.v. 230-235 °C/2,6 Pa

příklad číslo	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁵	fyzikální data
------------------	----------------	----------------	----------------	---	----------------	----------------

CH₃CH₃CH₂

t.v. 210-220 ° C/6,7 Pa

příklad

číslo

R¹

R²

R³

X

R⁵

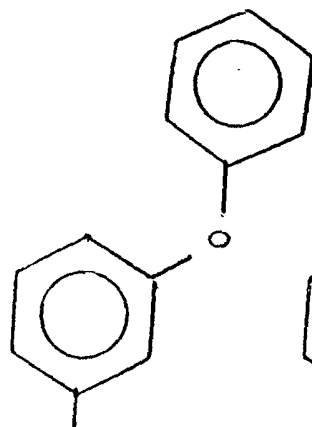
fyzikální data

161



CH₃

O



t.v. 220-225 °C/2,6 Pa

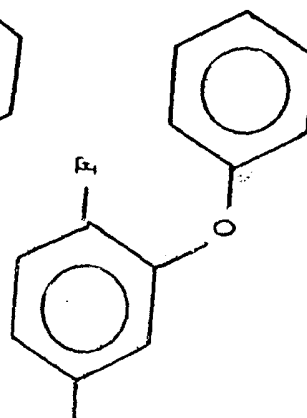
CS 268 533 B2

162

"

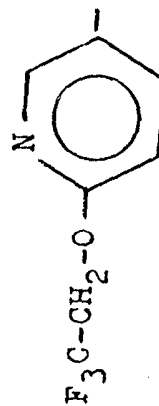
CH₃

O



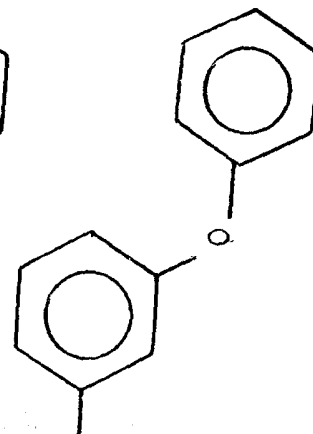
t.v. 230-235 °C/13,3 Pa

276



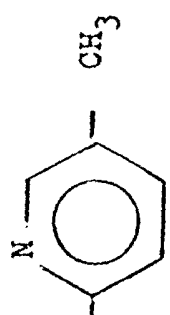
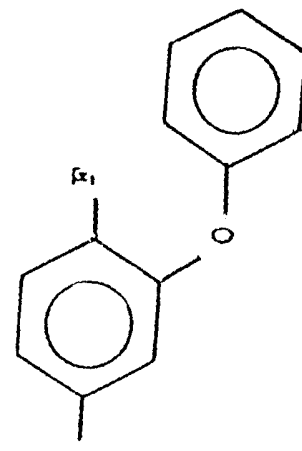
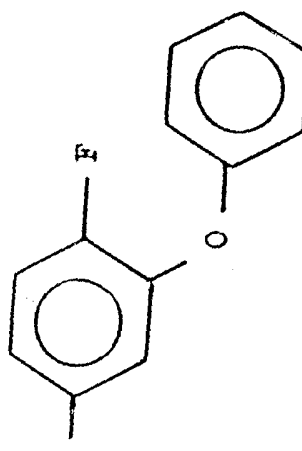
CH₃

O



t.v. 230-240 °C/13,3 Pa

příklad číslo	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁵	fyzikální data
------------------	----------------	----------------	----------------	---	----------------	----------------

277		CH ₃	CH ₃	CH ₂		t.v. 235-240 °C/13,3 Pa
						CS 268 533 B2
278	"	CH ₃	CH ₃	O		t.v. 240-250 °C/13,3 Pa

C. Příklady ilustrující biologickou účinnost

P ř í k l a d 1

Rostliny bobu obecného (*Vicia faba*) silně obsazené mšicí (*Aphis craccivora*) se postřikají zředěnými vodnými přípravky emulzních koncentrátů s obsahem 1000 ppm účinné látky až do počínajícího odkapávání kapek. Po 3 dnech činí mortalita u přípravků obsahujících účinné látky z příkladů č. 1, 2, 3, 5, 8, 9, 10, 13, 19, 20, 30, 46, 52, 100, 101, 106, 107, 156, 161 a 162 vždy 100 %.

Rovněž sloučeniny č. 276, 277 a 278 vykazují při tomto testu v dávkách od 0,4 do 2,5 kg účinné látky na 1 ha vždy 100% účinnost.

P ř í k l a d 2

Rostliny fazolu obecného (*Phaseolus vulgaris*), silně obsazené exempláři *Trialeurodes vaporariorum*, se postřikají zředěnými vodnými přípravky emulzních koncentrátů s obsahem 1000 ppm účinné látky až do počínajícího odkapávání kapek. Rostliny se potom umístí do skleníku a po 14 dnech se provede mikroskopická kontrola. Za použití přípravků, které obsahují účinné látky z příkladů č. 2, 8, 9, 13, 19, 46 a 101 se dosahuje vždy 100% mortality.

Rovněž sloučeniny č. 276, 277 a 278 vykazují při tomto testu v dávkách od 0,4 do 2,5 kg účinné látky na 1 ha vždy 100% účinnost.

P ř í k l a d 3

Provedení pokusu: analogicky jako v příkladu 2

Pokusný hmyž : sviluška obecná (*Tetranychus urticae*)

Pokusná rostlina: keříčkový fazol (*Phaseolus vulgaris*)

Použité množství: 1000 ppm účinné látky v postřikové suspenzi

Účinnost se zjišťuje po 8 dnech. Za použití sloučeniny č. 9 jako účinné látky bylo dosaženo 100% mortality.

Rovněž sloučeniny č. 276, 277 a 278 vykazují při tomto testu v dávkách od 0,4 do 2,5 kg účinné látky na 1 ha vždy 100% účinnost.

P ř í k l a d 4

Rostliny fazolu obecného (*Phaseolus vulgaris*), silně napadené *Pseudococcus citri*, se postřikají zředěnými vodnými přípravky emulzních koncentrátů s obsahem vždy 1000 ppm účinné látky a to až do stádia počínajícího odkapávání kapek.

Rostliny se potom ponechají 7 dnů ve skleníku při teplotě 20 až 25 °C a potom se provede vyhodnocení pokusu.

100% mortality bylo dosaženo za použití sloučenin z příkladů č. 1, 2, 3, 5, 8, 9, 100, 101, 106, 107 a 162.

P ř í k l a d 5

Exempláře *Oncopeltus fasciatus* se ošetří vodnými zředěnými přípravky emulzních koncentrátů (vždy s obsahem 1000 ppm účinné látky v postřikové suspenzi) účinných látek z příkladu 1, 2, 3, 5, 8, 9, 10, 13, 19, 20, 30, 46, 52, 100, 101, 106 a 162.

Potom se exempláře pokusného hmyzu udržují v nádobkách opatřených víčky propustnými pro vzduch při teplotě místnosti.

5 dnů po ošetření se zjistí mortalita. V každém jednotlivém příkladu činila mortalita vždy 100 %.

P ř í k l a d 5 A

Srovnávací příklad

Za stejných podmínek jako se popisují v příkladu 5 se testuje účinnost známého srovnávacího prostředku, který obsahuje jako účinnou složku O-6-ethoxy-2-ethylpyrimidin-4-yl-O,O-dimethylfosforylthioát (common name: Etrifos) na *Oncopeltus fasciatus* při koncentraci účinné látky 1000 ppm.

5 dnů po ošetření se zjistí mortalita pokusného hmyzu, která v daném případě činí 70 %.

Testované sloučeniny podle vynálezu vedly při stejné koncentraci účinné látky vždy ke 100% mortalitě.

P ř í k l a d 6

Vnitřní strany dna Petriho misek, které jsou opatřeny vrstvou umělé živné půdy, se po ztuhnutí krmné kaše postřikají vždy 3 ml vodné emulze, která obsahuje 2000 ppm účinné látky. Po oschnutí postřikové vrstvy a po nasazení 10 larev *Prodenia litura* se misky uchovávají 7 dnů při teplotě 21 °C a pak se určí účinnost příslušné sloučeniny (vyjádří se v % mortality). Sloučeniny č. 2, 8, 9, 10, 18, 19, 30, 52, 100, 101, 106 a 107 vykazují při tomto testu vždy 100% účinnost.

P ř í k l a d 7

Listy fazolu obecného (*Phaseolus vulgaris*) se ošetří vodnou emulzí sloučeniny z příkladu 9 v koncentraci 1000 ppm (vztaženo na účinnou látku) a vloží se do pozorovacích klecí k exemplářům *Epilachna varivestis*, které byly ošetřeny stejným způsobem. Vyhodnocení po 48 hodinách ukazuje na 100% mortalitu pokusného hmyzu. Stejně účinnými se při tomto pokusu ukázaly sloučeniny z příkladů 1, 2, 8 a 19.

Rovněž sloučeniny č. 276, 277 a 278 vykazují při tomto testu v dávkách od 0,4 do 2,5 kg účinné látky na 1 ha vždy 100% účinnost.

P ř í k l a d 8

Na vnitřní stranu víčka a dna Petriho misky se pomocí pipety o obsahu 1 ml nanese rovnoměrným způsobem roztok účinné látky z příkladu 9 v acetonu o koncentraci 1000 ppm účinné látky a miska se ponechá otevřena až do úplného odpaření rozpouštědla. Potom se do Petriho misek vloží vždy 10 exemplářů mouchy domácí (*Musca domestica*), misky se uzavřou víčkem a po 3 hodinách lze zjistit 100% mortalitu pokusného hmyzu. Stejně účinnými se při tomto pokusu ukázaly sloučeniny podle příkladů č. 1, 2, 100, 101, 106 a 107.

Rovněž sloučeniny č. 276, 277 a 278 vykazují při tomto testu v dávkách od 0,4 do 2,5 kg účinné látky na 1 ha vždy 100% účinnost.

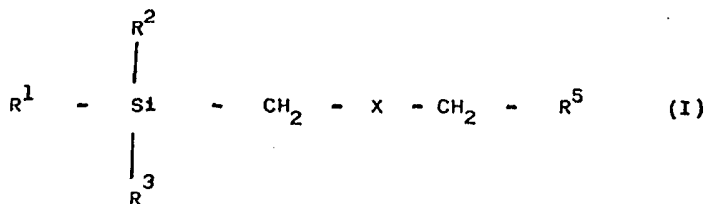
P ř í k l a d 9

Pomocí pipety se na vnitřní stranu víčka a dna Petriho misky rovnoměrně nanese vždy 1 ml roztoku účinné látky v acetonu o koncentraci 2000 ppm. Po úplném odpaření rozpouštědla se do každé Petriho misky odpočítá vždy 10 larv (ve 4. larválním stádiu) rusa domácího (*Blattella germanica*) a misky se uzavřou víčky. Po 72 hodinách se zjistí účinek, který se vyjádří v % mortality. Sloučeniny č. 1, 2, 3, 5, 8, 9, 10, 13, 19, 20, 30, 46, 52, 100, 101, 106 a 107 vykazují při tomto testu vždy 100% účinnost.

Rovněž sloučeniny č. 276, 277 a 278 vykazují při tomto testu v dávkách od 0,4 do 2,5 kg účinné látky na 1 ha vždy 100% účinnost.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

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



ve kterém

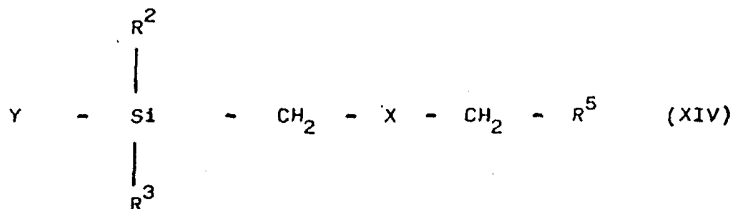
X znamená methylenovou skupinu nebo atom kyslíku,

R¹ znamená pyridylovou nebo pyrimidylovou skupinu, přičemž obě tyto skupiny jsou popřípadě substituovány atomem halogenu, alkoxykupinou s 1 až 3 atomy uhlíku nebo halogenalkoxykupinou s 1 až 3 atomy uhlíku,

R² a R³ znamenají alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

R⁵ znamená pyridylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž obě tyto skupiny jsou popřípadě substituovány atomem halogenu nebo/a fenoxyskupinou, přičemž tato fenoxyskupina je sama ještě popřípadě substituována atomem halogenu.

2. Způsob výroby účinných látek podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se nechá reagovat silan obecného vzorce XIV



ve kterém

Y znamená nukleofugní odštěpitelnou skupinu, jako například atom halogenu nebo sulfonátový zbytek, a

X, R², R³ a R⁵ mají význam uvedený v bodě 1, s organokovovou sloučeninou obecného vzorce XV



ve kterém

R¹ má význam uvedený v bodě 1 a

M znamená alkalický kov nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy, zejména sodík, lithium, draslík nebo ekvivalent hořčíku.