SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

278039

(21) Číslo prihlášky: 440-91

(22) Dátum podania: 20.02.91

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 02-173135, 02-235439

(32) Dátum priority: 29.06.90, 04.09.90

(33) Krajina priority: JP, JP

(43) Dátum zverejnenia: 19.02.92

(45) Dátum oznámenia o udelení vo Vestníku: 08.11.95

(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[6] :

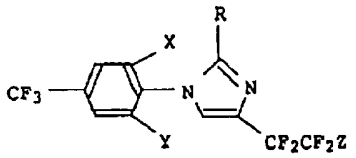
C 07 D 233/64
A 01 N 43/50

(73) Majiteľ patentu: Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka, JP;

(72) Pôvodca vynálezu: TOMIOKA Hiroki, Toyonaka-shi, JP;
SAKAMOTO Noriyasu, Nishinoiya-shi, JP;
UMEDA Kimitoshi, Toyonaka-shi, JP;
FUJIMOTO Hiroaki, Toyonaka-shi, JP;
ISHIWATARI Takao, Minoo-shi, JP;
KISIDA Hirosi, Takarazuka-shi, JP;

(54) Názov vynálezu: **Derivát 1-fenylimidazolu, spôsob jeho výroby a použitie**

(57) Anotácia:
1-Fenylimidazolový derivát všeobecného vzorca I, kde R je atóm vodíka alebo metylová skupina, X je atóm fluóru, atóm chlóru alebo nitroskupina, Y je atóm fluóru alebo atóm chlóru, Z je atóm vodíka, atóm fluóru, atóm chlóru alebo atóm brómu, spôsob jeho prípravy a insekticídy, ktoré ho obsahujú ako účinnú zložku.



(I)

Oblasť techniky

Vynález sa týka 1-fenylimidazolového derivátu, spôsobu jeho výroby a použitia.

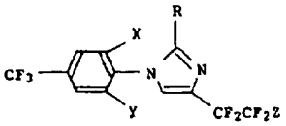
Doterajší stav techniky

V US patentoch č. 3868458, 3940484 a 3996366 je napísané, že určité imidazolové deriváty sú vhodné ako účinné látky v insekticídoch.

Výsledkom rozsiahleho hodnotenia zlúčenín, majúcich vynikajúce insekticídne vlastnosti, vykonaného autormi vynálezu je, že 1-fenylimidazolové deriváty všeobecného vzorca I majú extrémne vysokú insekticídnu účinnosť.

Podstata vynálezu

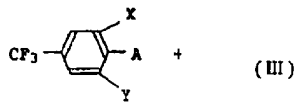
Predložený vynález sa týka 1-fenylimidazolových derivátov všeobecného vzorca I



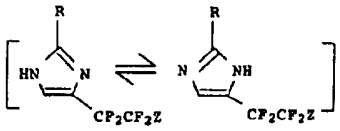
(I)

kde R predstavuje atóm vodíka alebo metylovú skupinu, X je atóm fluóru, atóm chlóru alebo nitroskupina, Y je atóm fluóru alebo atóm chlóru, Z je atóm vodíka, atóm fluóru, atóm chlóru alebo atóm bróm, spôsobu prípravy týchto zlúčenín a insekticídov, ktoré ich obsahujú ako účinnú zložku.

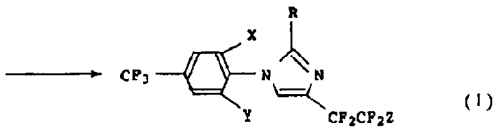
Zlúčeniny podľa predloženého vynálezu môžu byť pripravené podľa nasledujúcej reakčnej schémy.



(III)



(II)



(I)

kde R, X, Y a Z majú vyššie uvedený význam a A predstavuje atóm halogénu.

Zlúčeniny podľa predloženého vynálezu môžu byť pripravené reakciou halogenidových zlúčenín všeobecného vzorca III s derivátmi imidazolu majúcimi všeobecný vzorec II pri asi -5 °C až asi 150 °C počas asi 1 až 24 hodín v rozpúšťadle za prítomnosti činidla na odstránenie halogénvodíka.

Činidlá sa pri reakcii používajú v množstve 1-2 ekvivalenty halogenidu všeobecného vzorca III a 1-4 ekvivalenty činidla na odstránenie halogénvodíka na jeden ekvivalent imidazolového derivátu všeobecného vzorca II.

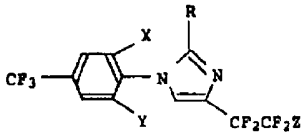
Príklad rozpúšťadiel používaných pre obe vyššie opísané reakcie zahŕňajú alifatické uhľovodíky ako je hexán, heptán, ligroín, petroléter atď., aromatické uhľovodíky ako je benzén, toluén, xylén atď., halogenované uhľovodíky ako je chloroform, chlorid uhličitý, dichlóretán, chlórbenzén, dichlórbenzén atď., étery ako je dietyléter, diizopropyléter, dioxán, tetrahydrofurán, etylénglykoldimetyléter atď., ketóny ako je acetón, metyletylketón, metylizobutylketón, izoforón, cyklohexanón atď., estery ako je etylacetát, butylacetát atď., nitrozlúčeniny ako je nitroetán, nitrobenzén atď., nitrily ako je acetonitril, izobutyronitril atď., terciálne amíny ako je pyridín, trietylamín, N,N-dietylanilín, tributylamín, N-metylmorfolín, atď., amidy kyselín ako je formamid, N,N-dimetylformamid, N,N-dimetylacetamid atď., zlúčeniny síry ako je dimetylsulfoxid, sulfolan atď., alebo ich zmesi.

Príklady činidiel na odstránenie halogenvodíka zahŕňajú organické bázy ako je pyridín, trietylamín, N,N-dietylanilín atď., anorganické bázy ako je hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitan sodný, uhličitan draselný, hydrogenuhličitan sodný, uhličitan vápenatý, hydrid sodný atď., alkoxidy alkalických kovov ako je metoxid sodný, atď.

Po skončení reakcie sa nasledujúce spracovanie uskutoční obvyklým spôsobom. Ak je to nutné a žiaduce, môže byť produkt ďalej čistený chromatografiou, destiláciou, rekryštalizáciou atď.

Imidazolové deriváty vzorca II a halogenidové zlúčeniny vzorca III, ktoré sa používajú ako východiskové látky na prípravu zlúčenín podľa predloženého vynálezu, sa pripravia spôsobmi opísanými v J. Org. Chem., 47, 2867 (1982), japonskom patente (laid open) 86-286,370 a US patente č. 3888932, US patente č. 3928416, v európskom patente č. 23100, v európskom patente č. 34402, v britskom patente č. 121211, alebo podobnými postupmi.

Príklady zlúčenín podľa predloženého vynálezu sú uvedené ďalej v tabuľke 1.



Tabuľka 1

R	X	Y	Z
H	F	F	H
H	F	F	F
H	F	F	Cl
H	F	F	Br
H	F	Cl	H
H	F	Cl	F
H	F	Cl	Cl
H	F	Cl	Br
H	Cl	Cl	H
H	Cl	Cl	F
H	Cl	Cl	Cl
H	Cl	Cl	Br
H	NO_2	F	H
H	NO_2	F	F
H	NO_2	F	Cl
H	NO_2	F	Br
H	NO_2	Cl	H
H	NO_2	Cl	F
H	NO_2	Cl	Cl
H	NO_2	Cl	Br
CH_3	F	F	H
CH_3	F	F	F
CH_3	F	F	Cl
CH_3	F	F	Br
CH_3	F	Cl	H
CH_3	F	Cl	F
CH_3	F	Cl	Cl
CH_3	F	Cl	Br
CH_3	Cl	Cl	H
CH_3	Cl	Cl	F
CH_3	Cl	Cl	Cl
CH_3	Cl	Cl	Br
CH_3	NO_2	F	H
CH_3	NO_2	F	F
CH_3	NO_2	F	Cl
CH_3	NO_2	F	Br
CH_3	NO_2	Cl	H
CH_3	NO_2	Cl	F
CH_3	NO_2	Cl	Cl
CH_3	NO_2	Cl	Br

Príklady škodlivého hmyzu voči ktorému vykazujú zlúčeniny podľa predloženého vynálezu výrazné účinky, zahŕňajú:

-škodlivý hmyz patriaci do Hemiptera:

kobylky ako je Laodelhax striatellus, Nilaparvata lugens, Sogatella furcifera atď., mérovité ako je Nephotettix cinticeps, Nephotettix virescens atď., vošky, ploštice, biele mušky, červce, méry atď.

-Lepidoptera:

obaľovače ako je Chilo suppressalis, obaľovač (Cnaphalocrocis medinalis), moľa múčna (Plodia interpunctella), atď., mole ako je Spodoptera litura, Pseudaletia separa, Mamestra brassicae atď., Pieridae ako je Pieris rapae crucivora atď., Tortricodae ako je Adoxophyes spp., Grapholita spp. atď., Carposinidae, Lyonetiidae, Lymantriidae, Autographa nigrisigna, škodlivý hmyz patriaci do Agrothis spp. ako je siatica oziminová (Agrothis segetum), siatica ypsilonová (Agrothis ipsilon), škodlivý hmyz patriaci do Hiliothis spp., Plutella xylostella, Tineidae, Tinea translucens, Tineola bisselliella atď.,

-škodlivý hmyz patriaci do Dipctera:

komáre ako je komár piskľavý (culex pipiens pallens), Culex tritaeniorhynchus atď., Aedes spp. ako je Aedes aegypti, Aedes albopictud atď., Anopheles spp. ako je Anopheles sinensis atď., pakomárovité (Chironomidae), muchy ako je mucha domáca (Musca domestica), bodavka (Muscina stabulans) atď., Calliphoridae, Sarcophagidae, mucha lustrová (Fannia canicularis), Anthomyiidae ako je kvetovka všežravá (Delia platura), kvetovka cibuľová (Delia antigua) atď., ovocné mušky (Tephritidae), octové mušky (Drosophilidae), kútovkovité (Psychodidae), muškovité (Simuliidae), Tabanidae, bodavkovité (Stomoxyidae) atď.,

-škodlivý hmyz patriaci do Coleoptera:

Diabrotica virgifera, Diabrotica undecimpunctata atď., Scarabaeidae ako je Anomala cuprea, Anomala rufocuprea atď., nosatcovité ako je Sitophilus zeamais, Lissorthoptrus oryzophilus, Callosobruchys chineneis, atď., potemníkovité (Tenebrionidae) ako je múčiar obyčajný (Tenebrio molitor), Tribolium castaneum atď., pásavkovité (Chrysomelidae) ako je Aulacophora femoralis, skočky (Phyllotreta striolata) atď., Anobiidae, Epilachna spp. ako je Epilachna vigintioctopunctata atď., Lyctiade, kôrovnicovité (Bostrychidae), Cerambycidae, drobčík (Paederus fusipes) atď.

-škodlivý hmyz patriaci do Dictyopera:

rus domový (Blattella germanica), šváb (Periplaneta fuliginosa), šváb americký (Periplaneta americana), Periplaneta brunnea, šváb obyčajný (Blatta orientalis) atď.,

-škodlivý hmyz patriaci do Thysanoptera:

strapky (Thrips palmi, Thrips hawaiiensis), atď.,

-škodlivý hmyz patriaci do Hymenoptera:

mravce (Formicidae), sršne (Vespidae), kutavkovité (Bethylidae), piliarkovité (Tentheredinidae) ako je Athalia rosae ruficornis atď.,

-škodlivý hmyz patriaci do Orthoptera:

medvedík obyčajný (Gryllotalpidae), sarančovití (Acrididae), atď.,

-škodlivý hmyz patriaci do Aphaniptera:

Purrex irritans atď.,

-škodlivý hmyz patriaci do Anoplura:Pediculus humanus capitis, Phthirus pubis atď.,

-škodlivý hmys patriaci do Isoptera.

Reticulitermes speratus, termity (Coptotermes formosanus), atď.

Naviac sú zlúčeniny podľa predloženého vynálezu veľmi účinné na hmyz, u ktorého sa vyvinula rezistencia voči obvyklým insekticídom.

V prípade, že zlúčeniny podľa vynálezu sú použité ako účinná zložka insekticídnych prostriedkov, môžu byť zlúčeniny použité samotné, bez pridania akýchkoľvek iných zložiek, ale zvyčajne sú zlúčeniny miešané s tuhými nosičmi, kvapalnými nosičmi, plynnými nosičmi, plnivami atď. a ak je to potrebné a žiaduce, doplní sa zmes ďalej povrchovoaktívnou látkou alebo ďalšími prísadami používanými na prípravu insekticídnych prípravkov a pripraví sa vo forme, ako sú olejové spreje, emulgovateľné koncentráty, namáčacie prášky, tekuté koncentráty, granule, poprašky, sérosoly, fumiganty (zahmľovacie prostriedky atď.), lákadlá atď.

Tieto prípravky všeobecne obsahujú 0,01 až 95 % hmotn. zlúčenín podľa predloženého vynálezu ako účinnú zložku.

Príklady tuhých nosičov na prípravu prípravkov zahŕňajú jemné prášky alebo granuláty atď. hliniek /kaolínová hlinka, diatomická hlinka, syntetický hydratovaný oxid kremičitý, bentonit, Fubasami biela hlinka, atď.), mastenec, keramické látky, iné anorganické minerály (sericit, kremeň, síra, aktívne uhlie, uhličitan vápenatý, hydratovaný silikagél, atď.), chemické hnojivá (síran amónny, fosforečnan amónny, dusičnan amónny, močovina, chlorid amónny atď.). Príklady kvapalných nosičov zahŕňajú vody, alkoholy (metanol, etanol atď.), ketóny (acetón, metyletylketón atď.), aromatické uhľovodíky (benzén, toluén, xylén, etylbenzén, metylnaftalén atď.), alifatické uhľovodíky (hexán, cyklohexán, petrolej, plynový olej atď.), estery (etylacetát, butylacetát atď.), nitrily (acetonitril, izobutyronitril atď.), étery (diizopropyléter, dioxán atď.), amidy kyselín (N,N-dimetylformamid, N,N-dimetylacetamid atď.), halogenované uhľovodíky (dichlórmetán, trichlórmetán, chlorid uhličitý atď.), dimetylsulfoxid, rastlinné oleje ako je sójový olej, olej z bavlníkových semien atď. Príklady plynných nosičov t.j. propelentov, sú freónové plyny, plynný bután, LPG (skvapalnený naftový plyn), dimetyléter, oxid uhličitý atď.

Príklady povrchovoaktívnych látok zahŕňajú alkylsulfáty, soli alkylsulfónových kyselín, soli alkylarylsulfónových kyselín, alkylarylétery a ich polyoxyetylénové deriváty, polyetylénglykoléter, polyvalentné alkoholové estery, deriváty cukrových alkoholov atď.

Príklady prísad ako sú spojivá, dispergačné činidlá atď. pre prostriedky zahŕňajú kazeín, želatínu, polysacharidy (škrobové prášky, arabská guma, deriváty celulózy, kyselina algínová atď.), deriváty lignínu, bentonit, cukry, syntetické vo vode rozpustné vysokomolekulárne substancie (polyvinylalkohol, polyvinylpyrolidón, kyselina polyakrylová atď.). Príklady stabilizátorov zahŕňajú PAP (kyslý izopropylfosfát), BHT (2,6-di-terc.-butyl-4-metylfenol), BHA (zmes 2-terc.butyl-4-metoxyfenolu a 3-terc.butyl-4-metoxyfenolu), rastlinné oleje, povrchovoaktívne látky, mastné kyseliny alebo ich estery a podobne.

Ako základný materiál na prípravu jedovatých lákadiel sa používajú napríklad krmné zložky ako sú obilninové prášky, esenciálne rastlinné oleje, cukry, kryštalická celulóza atď., antioxidanty ako je dibutylhydroxytoluén, norhydroguaiaretová kyselina atď., ochranné látky ako je dehydrooctová kyselina atď., maskovacie činidlá ako sú paprikové prášky atď., stimulujúce pachy ako je vôňa syra, vôňa cibule atď.

Takto získané produkty môžu byť použité samotné alebo po zriedení vodou atď.. Alternatívne môžu byť prostriedky použité ako zmesi s inými insekticídmi, nematocídmi, akaricídmi, baktériocídmi, herbicídmi, regulátormi rastu rastlín, synergickými činidlami, hnojivami, pôdnymi kondicionérmi, krmivom pre zvieratá atď., alebo môžu byť tiež použité súčasne s nimi bez miešania.

Ak sa zlúčeniny podľa predloženého vynálezu používajú ako insekticídy na agrikultúrne použitie, je zvyčajná dávka 0,1 g až 100 g na 10 árov, ak sa používajú emulgovateľné koncentráty, namáčacie prášky, tekuté koncentráty atď., po riedení vodou, je koncentrácia 0,1 až 500 ppm. Granule, poprašky atď. môžu byť použité bez riedenia. Na účely domácej a všeobecnej hygieny sa emulgovateľné koncentráty, namáčacie prášky, kvapalné koncentráty atď. riedia vodou v koncentrácii 0,1 ppm až 500 ppm., oleje, aerosóly, fumiganty, jedové návnady atď. môžu byť použité samotné.

Dávky a koncentrácie sa budú meniť v širokom rozsahu podľa typu prostriedku, doby trvania aplikácie, miesta aplikácie, spôsobu aplikácie, druhu hmyzu, podľa podmienok poškodenia atď. a môžu byť zvýšené alebo znížené mimo vyššie uvedených rozmedzí.

Predložený vynález bude ďalej opísaný na príkladoch syntézy, príkladoch prostriedkov a na príkladoch testov. Týmito príkladmi však nie je nijako obmedzený.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad syntézy 1 (Syntéza zlúčeniny č. 10)

Do roztoku 0,41 g (2 mmol) 4(5)-(2-chlór-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazolu v 5 ml N,N-dimetylformamidu sa pridá 80 mg (2mmol) hydridu sodného (60 %) v oleji pri chladení ľadom, ďalej sa mieša pri rovnakej teplote počas 10 minút. Po skončení reakcie sa do reakčnej zmesi prikvapká 0,50 g (2mmol) 1-trifluórmetyl-3,4,5--trichlórbenzénu a mieša sa ďalej pri 80 až 90 °C počas 7 hodín. Po skončení reakcie sa reakčná zmes naleje do vody a extrahuje sa etylacetátom. Zvyšok sa potom premyje soľankou, suší sa nad síranom horečnatým a zahustí sa znížením tlaku. Získaný produkt po chromatografii na silikagéli je 0,23 g 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-4-(2-chlór-1,1,2,2-tetrafluóretyl)-imidazolu.

t.t. 101,2 °C.

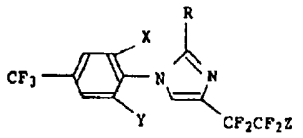
Príklad syntézy 2 (Syntéza zlúčeniny č. 23)

Do roztoku 0,43 g (2mmol) 2-metyl-4(5)-(2-chlór-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazolu v 5 ml N,N-dimetylformamidu sa pridá 0,41 g (3 mmol) bezvodého uhličitanu draselného a 0,47 g (2 mmol) 1-trifluórmetyl-3,5-dichlór-4-fluórbenzénu, mieša sa ďalej pri teplote 80 až 90 °C počas 7 hodín. Po ochladení sa reakčná zmes vyleje do vody a extrahuje sa etylacetátom. Zvyšok sa potom premyje soľankou, suší sa nad síranom horečnatým a zahustí sa za zníženého tlaku. Získaný produkt sa chromatografuje na silikagéli, získa sa 0,33 g 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-2-metyl-4-(2-chlór-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazolu.

t.t. 134,3 °C

Zlúčeniny podľa predloženého vynálezu, ktoré boli pripravené rovnakým spôsobom, sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2



[I]

zlúčenina č.	R	X	Y	Z	fyzikálne konštanty
(1)	H	F	F	H	t.t. 61-62°C
(2)	H	F	F	F	t.t. 72.5°C
(3)	H	F	F	Br	t.t. 70.9°C
(4)	H	F	Cl	H	t.t. 62-64°C
(5)	H	F	Cl	F	t.t. 66.3°C
(6)	H	F	Cl	Cl	$n_D^{23.3}$ 1.4620
(7)	H	F	Cl	Br	t.t. 51.7°C
(8)	H	Cl	Cl	H	t.t. 67.6°C
(9)	H	Cl	Cl	F	t.t. 88.8°C
(10)	H	Cl	Cl	Cl	t.t. 101.2°C
(11)	H	Cl	Cl	Br	t.t. 91.6°C
(12)	H	NO_2	Cl	H	$n_D^{23.8}$ 1.4868
(13)	H	NO_2	Cl	F	t.t. 95.3°C
(14)	H	NO_2	Cl	Br	t.t. 94.4°C

Tabuľka 2 (pokračovanie)

(15)	CH_3	F	F	F	t.t. 99-100°C
(16)	CH_3	F	F	Br	t.t. 65-66°C
(17)	CH_3	F	Cl	H	t.t. 87.2°C
(18)	CH_3	F	Cl	F	t.t. 123.3°C
(19)	CH_3	F	Cl	Cl	t.t. 179.0°C
(20)	CH_3	F	Cl	Br	t.t. 92.2°C
(21)	CH_3	Cl	Cl	H	t.t. 104.0°C
(22)	CH_3	Cl	Cl	F	t.t. 138.3°C
(23)	CH_3	Cl	Cl	Cl	t.t. 134.3°C
(24)	CH_3	Cl	Cl	Br	t.t. 122.0°C
(25)	CH_3	NO_2	Cl	H	t.t. 114.4°C
(26)	CH_3	NO_2	Cl	F	t.t. 123.9°C
(27)	CH_3	NO_2	Cl	Br	t.t. 144.8°C

V ďalej uvedených príkladoch prípravy prostriedkov sú všetky diely hmotnostné a zlúčeniny podľa predloženého vynálezu označené číslom zlúčeniny uvedeným v tabuľke 2.

Príklad 1 prípravy prostriedku
Emulgovateľný koncentrát

10 dielov každej zo zlúčenín 1 až 27 sa rozpustí v 35 dieloch xylénu a k roztokom sa pridá 35 dielov dimetylformamidu, 14 dielov polyoxyetylénstyrylfenyléteru a 6 dielov dodecylbenzénsulfonátu vápenatého. Výsledná zmes sa intenzívne mieša, získa sa 10 % emulgovateľný koncentrát.

Príklad 2 prípravy prostriedku
Namáčací prášok

Po 20 dieloch z každej zlúčeniny 1 až 27 podľa predloženého vynálezu sa pridá k zmesi 4 dielov laurylsulfátu sodného, 2 dielov lignínsulfonátu vápenatého, 20 dielov syntetického hydratovaného oxidu kremičitého a 54 dielov diatomickej hlinky, zmes sa mieša v mixéri na šťavu, získa sa 20 % namáčací prášok.

Príklad 3 prípravy prostriedku
Granule

Po 5 dieloch syntetického hydratovaného oxidu kremičitého vo forme jemného prášku, 5 dieloch dodecylbenzénsulfonátu sodného, 30 dieloch bentonitu a 55 dieloch hlinky sa pridá k 5 dielom zlúčeniny 1 až 27 podľa predloženého vynálezu, zmes sa dôkladne mixuje a mieša. K zmesi sa pridá vhodné množstvo vody a mieša sa. Zmes sa granuluje granulátorom a suší sa na vzduchu, získajú sa 5 % granule.

Príklad 4 prípravy prostriedku
Prášok

1 diel zlúčeniny 22 podľa predloženého vynálezu sa rozpustí vo vhodnom množstve acetónu, do roztoku sa pridá 5 dielov syntetického hydratovaného oxidu kremičitého, 0,3 dielu PAP a 93,7 dielov hlinky. Zmes sa mixuje a mieša v mixéri na šťavu a acxetón sa odparí. Získa sa 1 % poprašok.

Príklad 5 prípravy prostriedku
Kvapalný koncentrát

20 dielov 23 podľa predloženého vynálezu a 1,5 dielu sorbitantrioleátu sa zmieša s 28,5 dielmi vodného roztoku, obsahujúceho 2 dielu polyvinylalkoholu, zmes sa na jemno rozdrví (menej ako 3 μm priemer častíc) v pieskovom mlyne. Potom sa k prášku pridá 40 dielov vodného roztoku obsahujúceho 0,05 dielov xantánovej gumy a 0,1 dielu alumíniummagnéziumsilikátu a ďalej sa pridá 10 dielov propylénglykolu. Zmes sa dôkladne mixuje a mieša. Získa sa 20 % kvapalný koncentrát na vodné suspenzie.

Príklad 6 prípravy prostriedku
Olejový sprej

Po 1 diele zlúčniny 1 až 27 podľa predloženého vynálezu sa rozpustí v 5 dieloch xylénu a 5 dieloch trichlóretánu, roztok sa zmieša s 89,9 dielmi dezodorizovaného kerozínu, získa sa 0,1 % olejový sprej.

Príklad 7 prípravy prostriedku
Olejový aerosól

Po 1 diele zlúčeniny 1 až 27 podľa predloženého vynálezu sa zmieša vždy s 0,2 dielmi tetrametrínu, 0,1 dielom d-phenotrínu, 10 dielmi trichlóretánu a 59,6

dielmi dezodorizovaného kerozínu a rozpustí sa. Roztok sa naplní do aerosólového obalu. Po nasadení ventilu na kontajner sa ním pod tlakom naplní 30 dielov propelantu (kvapalný naftový plyn), získa sa olejový aerosól.

Príklad 8 prípravy prostriedku
Vodný aerosól

0,2 dielu zlúčeniny 24 podľa predloženého vynálezu, 0,2 dielov alletrínu, 0,2 dielov d-phenotrínu, 5 dielov xylénu, 3,4 dielov dezodorizovaného kerozínu a 1 diel emulgátora (ATMOS 300 (ochranná známka, Atlas Chemical Co., Ltd.)) sa zmieša a rozpustí. Roztok a 50 dielov destilovanej vody sa naplní do aerosólového obalu. Po nasadení ventilu na obal sa ním naplní 40 dielov propelantu (kvapalný naftový plyn) pod tlakom, získa sa vodný aerosól.

Príklad 9 prípravy prostriedku
Terč na moskyty

0,3 dielov d-alletrínu sa pridá k 0,3 g zlúčeniny 20 podľa predloženého vynálezu, zmes sa rozpustí v 20 ml acetónu. Roztok sa potom homogénne premieša s 99,4 g nosiča terču na moskyty (taba prášok : prášok z usadeniny saké : drevný prášok 4 : 3 : 3) a k zmesi sa pridá 120 ml vody. Zmes sa dôkladne premiesi a sušením a tvarovaním sa získa terč na moskyty.

Príklad 10 prípravy prostriedku
Elektrická podložka na moskyty

K 0,4 g zlúčeniny 19 podľa predloženého vynálezu sa pridá acetón, 0,4 g d-alletrínu a 0,4 g piperonylbutoxidu, objem sa upraví na 10 ml. Týmto roztokom, 0,5 ml, sa homogénne impregnuje základný materiál elektrickej podložky (zmes bavlnenej strapkaniny a buničiny premenenej na tuhú hmotu tvaru dosky), majúci rozmer 2,5 cm x 1,5 cm hrúbky 0,3 cm. Tak sa získa elektrická podložka na moskyty.

Príklad 11 prípravy prostriedku
Fumigant

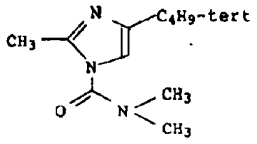
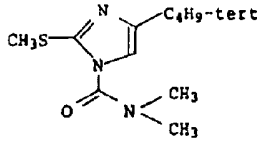
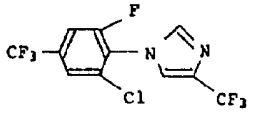
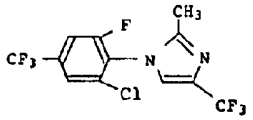
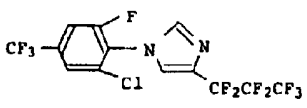
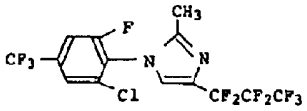
100 mg zlúčeniny 16 podľa predloženého vynálezu sa rozpustí vo vhodnom množstve acetónu, roztokom sa impregnuje keramická doštička rozmerov 4,0 x 4,0 cm hrúbky 1,2 cm. Získa sa fumigant.

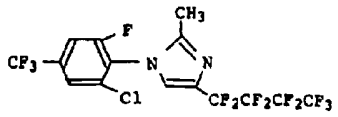
Príklad 12 prípravy prostriedku
Jedovatá návnada

10 mg zlúčeniny 1 až 27 podľa predloženého vynálezu sa rozpustí vždy v 0,5 ml acetónu, roztok sa aplikuje na 5 g prášku suchého krmiva. Prášok sa suší, získa sa 5 % jedovatá návnada.

Účinnosť zlúčenín podľa predloženého vynálezu ako účinných zložiek insekticídnych prostriedkov je opísaná ďalej príkladmi testov, kde zlúčeniny podľa predloženého vynálezu sú označené číslami uvedenými v tabuľke 2 a kontrola je označená číslami zlúčenín uvedenými v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Zlúčenina (symbol)	chemický vzorec	poznámka
(A)		zlúčenina opísaná v US patentoch 3,868,458 a 3.940,484
(B)		zlúčenina opísaná v US patente 3.996,366
(C)		zlúčenina z literatúry neznáma t.t. 89,1 °C
(D)		zlúčenina z literatúry neznáma t.t. 80,6 °C
(E)		zlúčenina z literatúry neznáma $n_D^{25.5}$ 1,4314
(F)		zlúčenina z literatúry neznáma 79,7 °C

Zlúčenina	chemický vzorec	poznámka
(G)		zlúčenina z literatúry neznáma $n_D^{24,7}$ 1,4213

Príklad testu 1

Insekticídny test na nymfách Nilaparvata lugens

Emulgovateľný koncentrát testovanej zlúčeniny sa pripraví podľa príkladu 1 prípravy prostriedkov, zriedi sa vodou (na 500, 5 alebo 0,5 ppm) a na jednu minútu sa do roztoku ponoria semenáčiky ryže (dĺžky asi 12 cm). Po sušení na vzduchu sa semenáčiky ryže vložia do skúmavky a vypustí sa asi 30 nýmf Nilaparvata lugens. Po šiestich dňoch sa nymfy vyhodnotia, či žijú alebo sú mŕtve. Kritérium hodnotenia je nasledujúce:

a: neprežil žiaden hmyz
b: prežilo 5 alebo menej hmyzu
c: prežilo 6 alebo viacej hmyzu

Výsledky su uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4

Testovaná zlúčenina	koncentrácia (ppm)	účinnosť
(1)	500	a
	5	a
	0.5	a
(2)	500	a
	5	a
	0.5	a
(3)	500	a
	5	a
	0.5	a
(4)	500	a
	5	a
	0.5	a
(5)	500	a
	5	a
	0.5	a
(6)	500	a
	5	a
	0.5	a
(7)	500	a
	5	a
	0.5	a
(8)	500	a
	5	a
	0.5	a
(9)	500	a
	5	a
	0.5	a
(10)	500	a
	5	a
	0.5	a
(11)	500	a
	5	a
	0.5	a
(12)	500	a
(13)	500	a
(14)	500	a

Tabuľka 4 (pokračovanie)

(15)	500	a
	5	a
	0.5	a
(16)	500	a
	5	a
	0.5	a
(17)	500	a
	5	a
	0.5	a
(18)	500	a
	5	a
	0.5	a
(19)	500	a
	5	a
	0.5	a
(20)	500	a
	5	a
	0.5	a
(21)	500	a
	5	a
	0.5	a
(22)	500	a
	5	a
	0.5	a
(23)	500	a
	5	a
	0.5	a
(24)	500	a
	5	a
	0.5	a
(25)	500	a
	5	a
	0.5	a
(26)	500	a
	5	a
	0.5	a
(27)	500	a
	5	a
	0.5	a
neošetrené		c

Príklad testu 2

Insekticidny test na pisárikovi

Na dno polyetylénovej nádoby s priemerom 5,5 cm sa umiestni filtračný papier s rovnakou veľkosťou a na tento papier sa nakvapká 1 ml vodného roztoku (500 alebo 50 ppm) emulgovateľného koncentrátu testovanej zlúčeniny podľa príkladu 1a ako potrava sa použije kukuričný výhonok. Asi 30 vajíčok pisárika (Diabrotica undecimpunctata) sa umiestni do nádoby. Po 8 dňoch sa vyhodnocujú mŕtve alebo živé larvy. Kritériá sú nasledovné:

a: žiaden hmyz nežije

b: žije menej ako 5 alebo 5

c: žije 6 alebo viacej.

Výsledky su uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5

Testovaná zlúčenina	koncentrácia (ppm)	účinnosť
(1)	500	a
	50	a
(2)	500	a
	50	a
(3)	500	a
	50	a
(4)	500	a
	50	a
(5)	500	a
	50	a
(6)	500	a
	50	a

Testovaná zlúčenina	koncentrácia (ppm)	účinnosť
(7)	500	a
	50	a
(8)	500	a
	50	a
(9)	500	a
	50	a
(10)	500	a
	50	a
(11)	500	a
	50	a
(12)	500	a
	50	a
(13)	500	a
	50	a
(14)	500	a
	50	a
(15)	500	a
	50	a
(16)	500	a
	50	a
(17)	500	a
	50	a
(18)	500	a
	50	a
(19)	500	a
	50	a
(20)	500	a
	50	a
(21)	500	a
	50	a
(22)	500	a
	50	a
(23)	500	a
	50	a
(24)	500	a
	50	a
(25)	500	a
	50	a
(26)	500	a
	50	a
(27)	500	a
	50	a
neošetrené		c

Príklad testu 3

Insekticídny test na pisárikovi (Diabrotica undecimopunctata howardi)

Päť mililitrov vodou riedeného emulgovateľného koncentrátu testovanej zlúčeniny, pripraveného podľa príkladu 1 na prípravu prostriedkov sa zmieša s 50 g pôdy 16 mesh. Koncentrácia účinnej zložky bola upravená na 0,25 alebo 0,125 ppm.

Každá pôda bola daná do polyetylénového črepníka priemeru 5,6 cm a výšky 5,8 cm, do ktorého boli zasadené dve priesady kukurice s koreňmi dĺžky 2 až 3 cm. Potom bolo do nádoby umiestnených 10 lariev pisárika (Diabrotica undecimpunctata howardi) v treťom interštádiu. Po dvoch dňoch bol zrátaný kontrolovaný hmyz (mŕtvy a umierajúci) a nekontrolovaný (živý) a bola vypočítaná účinnosť (%). Výsledky sú uvedené v tabuľke 6.

Tabuľka 6

Testovaná zlúčenina	koncentrácia (ppm)	účinnosť (%)
(5)	0,25	100
	0,125	100
(18)	0,25	100
	0,125	100
(C)	0,25	0
	0,125	0
(D)	0,25	0
	0,125	0
(E)	0,25	10
	0,125	0
(F)	0,25	0
	0,125	0
(G)	0,25	0
	0,125	0
neošetrené		0

Príklad 4

Insekticídny test na komároch

Emulgovateľný koncentrát testovanej zlúčeniny pripravený podľa príkladu 1 na prípravu prostriedkov sa zriedi vodou a 0,7 ml zriedeného roztoku sa pridá do 100 ml ionovýmenne spracovanej vody (koncentrácia účinnej zložky bola 3,5 ppm). Do zmesi sa vypustí 20 lariev komárov v poslednom instar štádiu (Culex pipiens pallens). O deň neskôr sa vyhodnotí mortalita.

Kritériá hodnotenia boli nasledovné:

a: 90 % alebo viacej

b: nie menej ako 10 %, ale nie viac ako 90 %

c: menej ako 10 %

Výsledky sú uvedené v tabuľke 7.

Tabuľka 7

Testované zlúčeniny	účinnosť (%) 500 ppm
(1)	a
(2)	a
(3)	a
(4)	a
(5)	a
(6)	a
(7)	a
(8)	a
(9)	a
(9)	a
(10)	a
(11)	a
(12)	a
(13)	a
(14)	a
(15)	a
(16)	a
(17)	a
(18)	a
(19)	a
(20)	a
(21)	a
(22)	a
(23)	a
(24)	a
(25)	a
(26)	a
(27)	a
neošetrené	c

Príklad testu 5
Insekticídny test na rusovi domovom

Na dno polyetylénovej nádoby s priemerom 5,5 cm sa umiestni filtračný papier s rovnakou veľkosťou a nakvapká sa naň 0,7 ml vodného roztoku (500 ppm) emulgovateľného koncentrátu testovanej zlúčeniny pripravenej podľa príkladu 1 na prípravu prostriedkov. Ako potrava bolo homogénne nastriekané 30 mg sacharózy. Do nádoby bolo vypustených 10 dospelých samcov rusa domového (Blattella germanica). Po šiestich dňoch bol spočítaný mŕtvy a žijúci hmyz a vypočítaná mortalita.

Výsledky sú uvedené v tabuľke 8.

Tabuľka 8

Testovaná zlúčeniny	mortalita (%) 500 ppm
(1)	100
(2)	100
(3)	100
(4)	100
(5)	100
(6)	100
(7)	100
(8)	100
(9)	100
(10)	100
(11)	100
(12)	100
(13)	100
(14)	100
(15)	100
(16)	100
(17)	100
(18)	100
(19)	100
(20)	100
(21)	100
(22)	100
(23)	100
(24)	100
(25)	100
(26)	100
(27)	100
(A)	0
(B)	0
neošetrené	0

Príklad testu 6
Insekticídny test na muche domácej

Na dno polyetylénovej nádoby s priemerom 5,5 cm bol umiestnený filtračný papier s rovnakou veľkosťou a bolo naň nakvapkané 0,7 ml vodného roztoku (500 ppm) testovanej zlúčeniny vo forme emulgovateľného koncentrátu pripraveného podľa príkladu 1 na prípravu prostriedkov. Ako potrava bolo použitých 30 mg homogénnej nastirekonej sacharózy. Do nádoby bolo vypustených 10 dospelých samičiek muchy domácej (Musca domestica). Po 48 hodinách bol mŕtvy alebo živý hmyz spočítaný a stanovená mortalita (2 opakovania).

Výsledky sú uvedené v tabuľke 9.

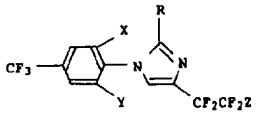
Tabuľka 9

Testovaná zlúčenina	mortalita (%) 500 ppm
(1)	100
(2)	100
(3)	100
(4)	100
(5)	100
(6)	100
(7)	100
(8)	100
(9)	100

Testovaná zlúčenina	mortalita (%) 500 ppm
(10)	100
(11)	100
(12)	100
(13)	100
(14)	100
(15)	100
(16)	100
(17)	100
(18)	100
(19)	100
(20)	100
(21)	100
(22)	100
(23)	100
(24)	100
(25)	100
(26)	100
(27)	100
neošetrené	0

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Deriváty 1-fenylimidazolu všeobecného vzorca I



(I)

kde R predstavuje atóm vodíka alebo metylovú skupinu, X je atóm fluóru, atóm chlóru alebo nitroskupina, Y je atóm fluóru alebo atóm chlóru, Z je atóm vodíka, atóm fluóru, atóm chlóru alebo atóm brómu.

2. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-difluór-4-trifluórmetylfenyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

3. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-difluór-4-trifluórmetylfenyl)-4-pentafluóretylimidazol.

4. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-difluór-4-trifluóretylfenyl)-4-(2-bróm-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

5. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2-chlór-6-fluór-4-trifluórmetylfenyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

6. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2-chlór-6-fluór-4-trifluórmetylfenyl)-4-pentafluóretylimidazol.

7. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2-chlór-6-fluór-4-trifluórmetylfenyl)-4-(2-chlór-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

8. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2-chlór-6-fluór-4-trifluórmetylfenyl)-4-(2-bróm-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

9. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

10. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-4-pentafluóretylimidazol.

11. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-4-(2-chlór-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

12. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-4-(2-bróm-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

13. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-2-metyl-4-pentafluóretylimidazol.

14. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-2-metyl-4-(2-bróm-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

15. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2-chlór-6-fluór-4-trifluórmetylfenyl)-2-metyl-4-(1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

16. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2-chlór-6-fluór-4-trifluórmetylfenyl)-2-metyl-4-pentafluóretylimidazol.

17. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2-chlór-6-fluór-4-trifluórmetylfenyl)-2-metyl- 4-(2-chlór-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

18. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2-chlór-6-fluór-4-trifluórmetylfenyl)-2-metyl-4-(2-bróm-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

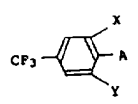
19. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-2-metyl-4-(1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

20. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-2-metyl-4-pentafluóretylimidazol.

21. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-2-metyl-4-(2-chlór-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

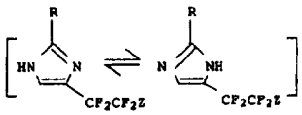
22. Derivát 1-fenylimidazolu podľa nároku 1, ktorým je 1-(2,6-dichlór-4-trifluórmetylfenyl)-2-metyl-4-(2-bróm-1,1,2,2-tetrafluóretyl)imidazol.

23. Spôsob výroby 1-fenylimidazolových derivátov podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa fenylhalogenid všeobecného vzorca III



(III)

kde X predstavuje atóm fluóru, atóm chlóru alebo nitroskupinu, Y predstavuje atóm fluóru alebo atóm chlóru, A predstavuje atóm halogénu, nechá reagovať s imidazolovým derivátom všeobecného vzorca II



(II)

kde R predstavuje atóm vodíka alebo metylovú skupinu, Z je atóm vodíka, atóm fluóru alebo atóm brómu.

24. Insekticídny prostriedok, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m** , že obsahuje insekticídne účinné množstvo derivátu 1-fenylimidazolu podľa nároku 1 a inertný nosič.

25. Použitie derivátu 1-fenylimidazolu podľa nároku 1 na výrobu insekticídneho prostriedku, ktorý sa aplikuje na miesto, kde sa hmyz rozmnožuje.

Koniec dokumentu