



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

240996

(11) (83)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 43/86

/22/ Přihlášeno 15 02 84
/21/ PV 1069-84
/32/ /31//33/ Právo přednosti od 23 09 83
/83 25 539/, od 26 04 83 /83 11 358/,
od 17 02 83 /83 04 386/ Velká Británie
(40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 14 08 87

(72) Autor vynálezu

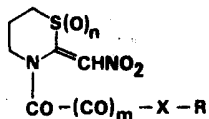
HARRIS MARTIN, SITTINGBOURNE /Velká Británie/

(73) Majitel patentu

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., HAAG /Nizozemí/

(54) Insekticidní prostředek a způsob výroby jeho účinné látky

Předmětem vynálezu je insekticidní
prostředek, který obsahuje účinnou látku
a nosič, ve kterém je účinnou látkou slou-
čenina obecného vzorce I



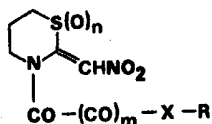
kde

n znamená 0 nebo 1,
m znamená 0 nebo 1,
X znamená atom kyslíku nebo síry a
R znamená alkenyl nebo alkynyl se 2
až 4 atomy uhlíku nebo alkyl s 1 až
6 atomy uhlíku popřípadě substitu-
ovaný atomem halogenu, hydroxyskupi-
nou, formyloxyskupinou, alkanoyloxy-
skupinou nebo alkanoylthioskupinou
vždy se 2 až 5 atomy uhlíku, alkoxy-
alkoxyskupinou s 1 nebo 2 atomy uhlí-
ku v každé alkylové části a/nebo
fenyl.

Tento vynález se týká insekticidního prostředku, který jako účinnou látku obsahuje substituované 2-nitromethylenetetrahydro-2H-1,3-thiaziny. Vynález se dále týká způsobu výroby účinné látky insekticidního prostředku podle vynálezu.

Insekticidní vlastnosti 3-acetyl-2-nitromethylenetetrahydro-2H-1,3-thiazinu jsou popsány v US patentu č. 4 052 388, jež náleží do dosavadního stavu techniky. Nyní bylo zjištěno, že zajímavý insekticidní účinek projevují rovněž určité deriváty thiazinu, které obsahují esterovou nebo thioesterovou skupinu.

Předmětem vynálezu je insekticidní prostředek obsahující účinnou látku a nosič, který jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



/I/

kde.

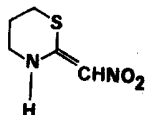
n znamená 0 nebo 1,

m znamená 0 nebo 1,

X znamená atom kyslíku nebo síry a

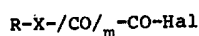
R znamená alkenylovou nebo alkinylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituovaná atomem halogenu, hydroxyskupinou, formyloxyskupinou, alkanoyloxyskupinou nebo alkanoylthioskupinou se 2 až 5 atomy uhlíku, alkoxyalkoxy skupinou s 1 a/nebo 2 atomy uhlíku v každé alkylové části a/nebo fenylovou skupinu.

Účinná látka insekticidního prostředku podle vynálezu se vyrábí tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce II



/II/

s halogenovou sloučeninou obecného vzorce III



/III/

kde

R, X a m mají shora uvedený význam, a
Hal znamená atom halogenu,

v přítomnosti báze, za vzniku sloučeniny obecného vzorce I, kde n znamená 0 a je-li to žádoucí, takto získaná sloučenina se oxidaže na odpovídající sloučeninu obecného vzorce I, kde n znamená 1.

Pokud nebude uvedeno jinak, všechny alkylové skupiny, alkenylové skupiny nebo alkinylové skupiny obsahují při výhodném provedení až 4 atomy uhlíku. Alkylová skupina může obsahovat až 6 atomů uhlíku.

Při výhodném provedení tohoto vynálezu představuje substituent R alkylovou skupinu obsahující až 6 atomů uhlíku, zejména až 4 atomy uhlíku, který je popřípadě substituován

jedním nebo několika substituenty, které jsou navzájem shodné nebo rozdílné a jsou zvolené ze skupiny zahrnující atom halogenu, hydroxyskupinu, formyloxyskupinu, alkanoyloxyskupinu nebo alkanoylthioskupinu obsahující 2 až 5 atomů uhlíku v alkylové části, alkoxyalkoxykupinu s 1 nebo 2 atomy uhlíku v každé alkylové části nebo fenylovou skupinu, alkenylovou nebo alkinylou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku.

Ve výhodném provedení vynálezu představuje substituent X atom kyslíku.

Ve výhodném provedení vynálezu představuje symbol m nulu.

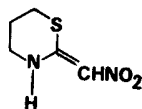
Ve výhodném provedení vynálezu představuje symbol n nulu.

Z výše uvedeného vyplývá, že typickými sloučeninami obecného vzorce I jsou takové sloučeniny, ve kterých je n nula a skupina $-\text{CO}/_m\text{-X-R}$ představuje alkoxykupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, která je popřípadě substituována až třemi atomy chloru nebo fenylovou skupinu, jako jsou například methoxyskupina, ethoxyskupina, isobutoxyskupina, trichlorethoxyskupina a podobně, nebo alkoxykarbonylovou skupinu, která obsahuje až 6 atomů uhlíku, jako je například ethoxykarbonylová skupina.

Dalšími typickými sloučeninami obecného vzorce I podle vynálezu jsou sloučeniny, ve kterých n představuje nulu a skupina $-\text{CO}/_m\text{-X-R}$ představuje alkoxykupinu obsahující až 6 atomů uhlíku, substituovanou až 3 atomy bromu nebo hydroxyskupinou nebo acyloxyskupinu obsahující až 6 atomů uhlíku, jako jsou například brommethoxyskupina, hydroxyethoxyskupina, formyloxyethoxyskupina nebo acetoxyethoxyskupina.

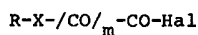
Je zřejmé, že sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu mohou existovat v různých geometrických isomerních formách. Do rozsahu tohoto vynálezu proto náleží jak jednotlivé isomerní formy, tak směsi těchto isomerů.

Jak již bylo uvedeno, způsob výroby sloučenin obecného vzorce I podle tohoto vynálezu probíhá tak, že se do reakce uvádí sloučenina obecného vzorce II



/II/

s halogenovou sloučeninou obecného vzorce III



/III/

ve které mají R, X a m stejný význam jako bylo uvedeno v souvislosti se sloučeninou obecného vzorce I, a Hal představuje atom halogenu, ve výhodném provedení atom chloru, v přítomnosti bazické sloučeniny, za vzniku sloučeniny obecného vzorce I, ve které n znamená 0, a potom případně následuje oxidace sloučeniny takto získané na odpovídající sloučeninu, ve které n znamená 1.

Uvedenou bazickou sloučeninou je ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu organická bazická sloučenina jako je terciární amin, například trialkylamin, triethylamin je přitom zvláště výhodnou sloučeninou.

Uvedená reakce se ve výhodném provedení podle vynálezu provádí při teplotě 0 °C nebo při teplotě nižší, například při teplotách v rozmezí od -60 °C do 0 °C, ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu při teplotách v rozmezí od -30 °C do -10 °C.

Uvedená reakce se ve výhodném provedení provádí v organickém rozpouštědle, jako je například chlorovaný uhlovodík, jako například dichlormethan, nebo amid, jako je například dimethylformamid.

Sloučeniny obecného vzorce I, ve kterých n znamená 1 mohou být připraveny oxidací odpovídajícího derivátu, ve kterém n znamená 0. Tento postup je možno provést za pomoci běžných oxidačních činidel, jako například perkyselin, jako je kyselina m-chlorperbenzoová, nebo hydrogenpersíran draselný.

Při praktickém provádění tohoto postupu je derivát, který má být oxidován, rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle, jako je například chlorované uhlovodíkové rozpouštědlo, například chloroform nebo dichlormethan, nebo kapalný alkanol, jako například ethanol.

Rovněž je možno připravit sloučeniny obecného vzorce I z jiných sloučenin obecného vzorce I, které naopak mohou být připraveny N-acylací sloučeniny obecného vzorce II. Například je možno uvést, že sloučeniny, ve kterých substituent R obsahuje hydroxyskupinu, thiol/merkaptó/skupinu, acyloxyskupinu nebo acylthioskupinu, mohou být připraveny ze sloučenin, ve kterých R obsahuje atom halogenu, zvláště atom bromu, reakcí s odpovídající acyloxy nebo acylthio solí, a případně hydrolýzou.

Jak již bylo uvedeno výše, jsou substituované 2-nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiaziny podle uvedeného vynálezu významnými insekticidními prostředky, kterých je možno použít zvláště proti škodlivému hmyzu.

Tyto sloučeniny projevují svoji insekticidní účinnost vůči takovému hmyzu jako jsou housenky nebo červi ve stadiu larev, například rodu Spodoptera a rodu Heliothis. Sloučeniny podle uvedeného vynálezu jsou zvláště použitelné k potírání škodlivého hmyzu, který se vyskytuje na rýžových polích.

Při určitých aplikacích jsou kombinované fyzikální a biologické vlastnosti sloučenin podle uvedeného vynálezu mnohem výhodnější, než je tomu u známého insekticidního prostředku, 3-acetyl-2-nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazinu, podle dosavadního stavu techniky.

Z výše uvedeného vyplývá, že do rozsahu uvedeného vynálezu rovněž náleží insekticidní prostředky obsahující 2-nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin podle uvedeného vynálezu společně s nosičovou látkou.

Tyto prostředky mohou obsahovat jednu sloučeninu nebo směs několika sloučenin podle vynálezu. Je rovněž zřejmé, že různé izomery nebo směsi izomerů mají rozdílný rozsah nebo spektrum účinnosti, přičemž prostředky výše uvedené mohou obsahovat jednotlivé izomery nebo směsi izomerů.

Do rozsahu uvedeného vynálezu rovněž náleží způsob potírání škodlivého hmyzu, na místech, kde se tento hmyz vyskytuje, při kterém se aplikuje na místo výskytu tohoto hmyzu pesticidně účinné množství sloučeniny nebo prostředku podle uvedeného vynálezu. Ve zvláště výhodném provedení jsou tímto místem rýžová pole, na kterých se pěstuje rýže.

Nosičovým materiálem v prostředku podle uvedeného vynálezu může být jakýkoliv materiál, se kterým se mísí účinná látka, přičemž takto vytvořený prostředek se snadněji aplikuje na místo výskytu, které se má ošetřit, přičemž tímto ošetřovaným místem může být například rostlina jako taková, semena nebo půda, ve které se pěstuje, nebo se tento prostředek snadněji skladuje, transportuje nebo se s ním snadněji manipuluje.

Nosičovou látkou může být pevná nebo kapalná látka, včetně látek, které jsou za normálních podmínek v plynném stavu, ale které byly stlačeny na kapalnou formu, přičemž tímto nosičovým materiálem může být kterýkoliv běžně používaný nosičový materiál pro přípravu insekticidních prostředků.

Ve výhodném provedení podle vynálezu obsahují pesticidní prostředky účinnou složku v množství v rozmezí od 0,5 do 95 % hmotnostních.

Mezi vhodné pevné nosičové látky je možno zařadit přírodní a syntetické hlíny a křemičitany, jako například přírodní silikáty, jako jsou infuzoriové hlíny, dále hořečnaté křemičitany, například mastek, dále křemičitany hořečnatohlinité, například atapulgity a vermikulity, dále křemičitany hlinité, například kaolinity, montmorilonity a slídy, dále uhlíčitán vápenatý, síran vápenatý, síran amonný, syntetické hydratované oxidy křemíku a syntetické vápenaté nebo hlinité křemičitany, dále prvky, například uhlík a síra, dále přírodní a syntetické pryskyřice, například kumaronové pryskyřice, polyvinylchlorid, a styrenové polymery a kopolymery, dále pevné polychlorfenoly, dále bitumen, dále vosky a pevná hnojiva jako například superfosfáty.

Vhodnými kapalnými nosičovými látkami jsou voda, alkoholy, například izopropanol a glykoly, dále ketony, například aceton, methylethylketon, methylizobutylketon a cyklohexanon, dále ethery, dále aromatické nebo aralifatické uhlovodíky, například benzén, toluen a xylen, dále ropné frakce, například petrolej a lehké minerální oleje, dále chlorované uhlovodíky, například chlorid uhlíčitý, perchlorethylen a trichlorethan. Často je vhodné použít směsi různých kapalných nosičových látek.

Prostředky pro zemědělské použití jsou často připravovány a transportovány v koncentrované formě, přičemž uživatelé tyto prostředky ředí před samotnou aplikací. V tomto případě přítomnost malého množství nosičové látky, která je zároveň povrchově aktivním činidlem, usnadňuje tento proces zředování.

Takže ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je přinejmenším jedna nosičová látka v prostředku podle vynálezu zároveň povrchově aktivním činidlem. Například je možno uvést, že prostředek podle vynálezu může obsahovat přinejmenším dvě nosičové látky, přičemž přinejmenším jedna z těchto látek je povrchově aktivním činidlem.

Tímto uvedeným povrchově aktivním činidlem může být emulgační činidlo, dispergační činidlo nebo smáčecí činidlo, přičemž toto činidlo může být neionogenní povahy nebo iontové. Jako příklad těchto vhodných povrchově aktivních činidel je možno uvést sodné nebo vápenaté soli kyselin polyakrylových a kyselin ligninsulfonových, dále kondenzační produkty mastných kyselin nebo alifatických aminů nebo amidů, které obsahují přinejmenším 12 atomů uhlíku v molekule, s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, dále estery mastných kyselin a glycerolu, sorbitanu, sacharózy nebo pentaerythritolu, dále kondenzační produkty těchto látek s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, dále kondenzační produkty mastných alkoholů nebo alkylfenolů, například p-oktylfenolu nebo p-oktylkresolu, s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, dále sulfáty nebo sulfonáty těchto kondenzačních produktů, dále soli alkalických kovů nebo soli kovů alkalických zemin, ve výhodném provedení sodné soli, kyseliny sírové nebo esterů kyseliny sulfonové obsahujících přinejmenším 10 atomů uhlíku v molekule, například laurylsulfát sodný, sekundární alkylsulfáty sodné, sodné soli sulfonovaného ricinového oleje a sodné soli alkalarylsulfonátů, jako je dodecylbenzensulfonát, a dále polymery ethylenoxidu a kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu.

Prostředky podle uvedeného vynálezu mohou být například připraveny ve formě smáčitelných prášků, poprašků, granulí, roztoků, zemulgovatelných koncentrátů, emulzí, suspenzních koncentrátů a aerosolů.

Smáčitelné prášky obvykle obsahují účinnou látku v množství 25, 50 nebo 75 % hmotnostních, a obvykle obsahují kromě pevného inertního materiálu rovněž dispergační činidlo v množství pohybujícím se v rozmezí od 3 do 10 % hmotnostních, a v případě, kdy to je nutné, obsahují tyto látky ještě stabilizační přísadu nebo stabilizační přísady a/nebo další přídavné látky, jako jsou například penetranty nebo pojiva, v množství pohybující se v rozmezí od 0 do 10 % hmotnostních.

Popraše jsou obvykle připravovány ve formě poprašových koncentrátů, které mají podobné složení jako smáčitelné prášky, ovšem s výjimkou obsahu dispergační přísady, přičemž při

aplikaci na poli jsou tyto popraše zředovány s dalším pevným nosičovým materiálem za vzniku prostředku, který obvykle obsahuje účinnou látku v množství v rozmezí pohybujícím se od 0,5 do 10 %.

Granule se obvykle připravují takovým způsobem, aby velikost těchto částecí se pohybovala v rozmezí od 1,676 milimetrů do 0,152 milimetrů, přičemž tyto granule mohou být připravovány aglomerací nebo impregnační technikou.

Obvykle tyto granule obsahují účinnou látku v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,5 do 75 %, a dále obsahují 0 až 10 % hmotnostních přídavných látek, jako jsou například stabilizační přísady, povrchově aktivní látky, pomalu se uvolňující modifikátory a pojivové látky.

Takzvané "tekuté prášky" mají formu relativně malých granulí, které mají relativně vysokou koncentraci účinné látky. Zemulgovatelné koncentráty obvykle obsahují kromě rozpouštědla a v případě nutnosti ko-rozpouštědla, účinnou látku v množství pohybujícím se v rozmezí od 10 do 50 % hmotnostních, dále obsahují emulgační látky v množství v rozmezí od 2 do 20 % hmotnostních na objem prostředku a dále obsahují 0 až 20 % hmotnostních na objem prostředku dalších přídavných látek, jako jsou stabilizační přísady, penetranty a inhibitory koroze.

Suspenzní koncentráty jsou obvykle připravovány tak, aby byl získán stabilní, nesedimentující tekutý produkt, přičemž tyto prostředky obsahují obvykle účinnou látku v množství v rozmezí od 10 do 75 % hmotnostních, dále dispergační činidla v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,5 do 15 % hmotnostních, a suspenzační činidla v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,1 do 10 % hmotnostních, přičemž těmito suspenzačními látkami mohou být ochranné koloidní látky a thixotropní činidla, a dále ostatní přídavná činidla v množství pohybujícím se v rozmezí od 0 do 10 % hmotnostních, přičemž těmito přídavnými činidly jsou například protipěnicí přísady, inhibitory koroze, stabilizační přísady, penetranty a pojiva, a dále mohou obsahovat vodu nebo organickou kapalinu, ve které je účinná látka v podstatě nerozpustná.

Rovněž mohou obsahovat organické pevné látky nebo anorganické soli v rozpuštěné formě v tomto prostředku za účelem napomáhání zabránění sedimentace nebo jako prostředky zabráňující zamrznutí v případě použití vody.

Vodné disperze a emulze, například prostředky získané zředováním smáčitelného prášku nebo koncentrátu podle uvedeného vynálezu vodou rovněž náleží do rozsahu uvedeného vynálezu. Tyto emulze mohou být typu voda v oleji nebo olej ve vodě a mohou mít tuhou majonézovou konzistenci.

Prostředky podle uvedeného vynálezu mohou rovněž obsahovat další jiné složky, jako například jednu nebo více sloučenin projevujících pesticidní, herbicidní nebo fungicidní účinky, nebo vábívé prostředky, jako jsou například feromony nebo potravinové přídavky, kterých se používá při přípravě vnařidel nebo lapacích prostředků.

Podle uvedeného vynálezu bylo rovněž zjištěno, že tepelná stabilita sloučenin a prostředků podle uvedeného vynálezu může být ještě zlepšena přidávkou stabilizujícího množství, které se obvykle pohybuje v rozmezí od 10 do 100 % hmotnostních vztaženo na obsah celé sloučeniny, určité organické dusíkové sloučeniny, jako je například močovina, dialkylmočoviny, thiomochovina nebo guanidinové soli nebo soli alkalických kovů slabých kyselin, jako jsou například hydrogenuhličitany, acetáty nebo benzoáty.

Vynález bude v následujícím ilustrován pomocí příkladů provedení.

P ř í k l a d 1

3-methoxykarbonyl-2-nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin.

Podle tohoto příkladu provedení se methoxykarbonylchlorid v množství 5,7 gramu v dichlormethanu v množství 60 mililitrů přidá po kapkách během intervalu 30 minut k roztoku 2-nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazinu v množství 6,4 gramu a triethylaminu v množství 10,4 mililitru v dichlormethanu v množství 60 mililitrů při teplotě -20°C pod atmosférou dusíku.

Reakční směs se potom ponechá ohřát na teplotu okolí během intervalu 60 minut a potom se směs promyje 2% kyselinou chlorovodíkovou. Organická fáze se usuší síranem hořečnatým a použité rozpouštědlo se odstraní za sníženého tlaku.

Takto získaný zbytek se trituruje ethylesterem kyseliny octové za vzniku požadovaného produktu ve formě krystalické pevné látky. Teplota tavení takto získaného produktu se pohybuje v rozmezí od 93 do 95°C .

Analýza:

Vypočteno pro $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ C = 38,5 %, H = 4,6 %, N = 12,8 %

Nalezeno C = 38,4 %, H = 4,6 %, N = 12,8 %

P ř í k l a d 2

3-/2-bromomethoxykarbonyl/-2-nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin.

Podle tohoto příkladu provedení se ke směsi 12,8 gramu 2-nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazinu, 21 mililitrům triethylaminu a 120 mililitrům dichlormethanu přidá po kapkách během intervalu 75 minut při teplotě -30°C pod atmosférou dusíku roztok 18 gramů 2-bromethylchloromravenčanu ve 100 mililitrech dichlormethanu.

Reakční směs se potom ponechá zahřát na teplotu 0°C během intervalu 30 minut za míchání, a potom se směs promyje 2% kyselinou chlorovodíkovou. Získaná organická fáze se oddělí a usuší pomocí síranu hořečnatého, přičemž použité rozpouštědlo se odpaří.

Získaný pevný materiál v množství 27,2 gramu, se vyčistí v koloně naplněné silikagelem, přičemž jako elučního činidla se použije směs dichlormethanu a methanolu v objemovém poměru 199 : 1.

Výsledkem tohoto postupu je 19,7 gramu krystalků, přičemž teplota tavení takto získaného produktu se pohybuje v rozmezí od 79 do 81°C .

Analýza:

Vypočteno pro $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{SBr}$ C = 30,9 %, H = 3,5 %, N = 9,0 %

Nalezeno C = 30,7 %, H = 3,5 %, N = 8,9 %.

P ř í k l a d 3

3-/2-formyloxyethoxykarbonyl/-2-nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin.

Podle tohoto příkladu provedení se sloučenina podle příkladu 2 v množství 8 gramů rozpustí ve 35 mililitrech hexamethylfosforamidu /HMPA/, a potom se přidá k 11 gramům mravenčanu sodného ve 45 mililitrech HMPA při teplotě 0°C pod atmosférou dusíku.

Takto získaná směs se potom míchá při teplotě 20°C po dobu 38 hodin, a potom se naleje do diethyletheru, a dále se promyje solankou, která se potom vymyje zpětně diethyletherem. Takto získané spojené organické fáze se potom usuší a odpaří, přičemž se získá olej v množství 10 gramů, který se vyčistí v chromatografické koloně naplněné silikagelem za vzniku uvedené

požadované sloučeniny ve formě žluté krystalické pevné látky v množství 3,8 gramu, a zpětně se získá výchozí materiál v množství 0,7 gramu. Teplota tavení takto získaného produktu se pohybuje v rozmezí od 66 do 69 °C.

Analýza:

Vypočteno pro $C_9H_{12}N_2O_6S$ C = 39,1 %, H = 4,4 %, N = 10,1 %

Nalezeno C = 39,2 %, H = 4,2 %, N = 10,0 %.

Příklad 4

3-/2-hydroxyethoxykarbonyl/-2-nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin.

Podle tohoto příkladu provedení se sloučenina získaná postupem podle příkladu 3 v množství 2 gramy vede kolonou naplněnou neutrální aluminou v množství 200 gramů, přičemž jako elučního činidla se použije směsi dichlormethanu a methanolu v objemovém poměru 95/5, a při průtokovém množství přibližně 35 mililitrů za minutu.

Takto získaný eluovaný materiál se zkoncentruje a vyčistí v chromatografické koloně naplněné silikagelem, přičemž se získá požadovaná sloučenina uvedená v záhlaví příkladu, v množství 1,1 gramu, a zpětně se získá výchozí materiál v množství 600 gramů. Teplota tavení takto získaného produktu se pohybuje v rozmezí od 59 do 62 °C.

Analýza:

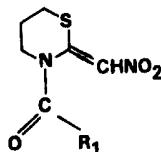
Vypočteno pro $C_8H_{12}N_2O_5S$ C = 38,7 %, H = 4,8 %, N = 11,3 %

Nalezeno C = 39,0 %, H = 5,2 %, N = 10,5 %.

Příklady 5-28

Pomocí podobných postupů uvedených v předchozích příkladech byly získány další sloučeniny. Tyto sloučeniny jsou uvedeny v následující tabulce A společně s uvedením teplot tavení a analýz.

Tabulka A



Příklad	R ¹	Teplota tavení /°C/	Analýza:	C /%/	H /%/	N /%/
5	-OCH ₂ C≡CH	58 - 60	Vypočteno	44,6	4,1	11,6
			Nalezeno	44,3	4,2	11,5
6	-COOC ₂ H ₅	99 - 100	Vypočteno	41,5	4,6	10,8
			Nalezeno	41,5	4,8	10,7
7	-C ₂ H ₅	olej	Vypočteno	41,4	5,2	12,1
			Nalezeno	41,4	5,4	11,9
8	-OCH ₂ CH/CH ₃ /2	olej	Vypočteno	46,2	6,2	10,8
			Nalezeno	46,2	6,4	10,7
9	-OCH ₂ CCl ₃	103 - 105	Vypočteno	28,6	2,7	8,4
			Nalezeno	28,7	2,7	8,3
10	-OCH ₂ C ₆ H ₅	78 - 80	Vypočteno	53,1	4,8	9,5
			Nalezeno	52,9	4,8	9,3

pokračování tabulky

Příklad	R ¹	Teplota tavení /°C/	Analýza:	C %/	H %/	N %/
11	-OCH ₂ CHCl ₂	olej	Vypočteno Nalezeno	31,9 31,3	3,3 3,1	9,3 8,9
12	-OCH ₂ CH ₂ OCO.CH ₃	58 - 62	Vypočteno Nalezeno	41,4 41,5	4,8 5,0	9,7 9,6
13	-O.CH ₂ I	52 - 54	Vypočteno Nalezeno	26,8 27,2	3,1 3,1	7,8 7,8
14	-O./CH ₂ / ₃ I	olej	Vypočteno Nalezeno	29,0 29,6	3,5 3,6	7,5 7,4
15	-O./CH ₂ / ₃ Cl	olej	Vypočteno Nalezeno	38,6 38,6	4,8 4,6	9,9 10,0
16	-O./CH ₂ / ₄ I	olej	Vypočteno Nalezeno	31,1 31,3	3,9 4,0	7,3 7,4
17	-O./CH ₂ / ₄ Cl	olej	Vypočteno Nalezeno	40,7 41,5	5,1 5,1	9,5 9,3
18	-S.C ₂ H ₅	olej	Vypočteno Nalezeno	38,7 38,7	4,8 5,0	11,3 10,6
19	-O./CH ₂ / ₂ O.CH/CH ₃ /OC ₂ H ₅ olej		Vypočteno Nalezeno	45,0 45,0	6,3 6,2	8,8 8,7
20	-S./CH ₂ / ₂ CH ₃	olej	Vypočteno Nalezeno	41,2 41,7	5,3 5,4	10,7 10,7
21	-O./CH ₂ / ₃ O.CHO	olej	Vypočteno Nalezeno	41,4 41,6	4,8 4,9	9,7 9,2
22	-O./CH ₂ / ₃ OH	olej	Vypočteno Nalezeno	41,2 40,7	5,3 5,5	10,7 10,4
23	-O./CH ₂ / ₃ O.CO.CH ₃	olej	Vypočteno Nalezeno	43,4 43,3	5,3 5,3	9,2 9,2
24	-O./CH ₂ / ₄ O.CHO	olej	Vypočteno Nalezeno	43,4 43,4	5,3 5,3	9,2 9,2
25	-O./CH ₂ / ₄ O.CO.CH ₃	olej	Vypočteno Nalezeno	45,3 45,3	5,7 5,7	8,8 8,2
26	-O./CH ₂ / ₄ OH	olej	Vypočteno Nalezeno	43,5 42,8	5,8 6,1	10,1 9,8
27	-O.CH ₂ .CH=CH ₂	olej	Vypočteno Nalezeno	44,3 44,3	4,9 5,0	11,5 11,4
28	-O./CH ₂ / ₂ S.CO.CH ₃	72 - 73	Vypočteno Nalezeno	38,9 39,2	4,8 4,6	8,8 9,2

Příklad 29

Příprava S-oxidu sloučeniny připravené podle příkladu 2.

Podle tohoto příkladu provedení se kyselina m-chlorbenzoová v množství 2,0 gramy, rozpuštěná v dichlormethanu v množství 100 mililitrů, přidá po kapkách během intervalu 30 minut k míchanému roztoku sloučeniny připravené podle příkladu 2 v množství 2,0 gramy v dichlormethanu v množství 150 mililitrů při teplotě -15°C .

Takto získaná směs se ponechá zahřát na pokojovou teplotu a potom se míchá po dobu 2 hodin. Potom se v dalším postupu přidá uhličitán sodný v množství 6 gramů a tato směs se potom míchá po dobu další jedné hodiny, potom se zfiltruje a použité rozpouštědlo se odstraní za sníženého tlaku.

Takto získaný zbytek se čistí chromatograficky v koloně naplněné silikagelem, přičemž 1 gram požadované sloučeniny ve formě oleje.

Elementární analýza:	C	H	N
Vypočteno pro $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Br}$	29,6	3,5	8,1
Nalezeno	29,4	3,4	8,6.

Příklad 30

Pesticidní účinnost

Insekticidní účinnost sloučenin podle uvedeného vynálezu byla zjišťována vůči následujícím druhům hmyzu:

Spodoptera littoralis /S.l./
Aedes aegypti /A.a./
Musca domestica /M.d./
Aphis fabae /A.f./

Testovací metody použité pro každý druh škodlivého hmyzu jsou uvedeny dále. V každém testu, pokud nebude uvedeno jinak, byl 0,2% roztok nebo suspenze každé z testovaných sloučenin v 16,7% acetonu ve vodě, obsahující 0,04% Triton X-100 /obchodní označení/ potřikován na testované druhy hmyzu.

Při kontrolních pokusech byl použit kontrolní roztok vody, acetonu a Tritonu X-100 /obchodní označení/ ve stejných poměrných množstvích. Všechny testy byly provedeny za normálních podmínek, při kterých se vyskytuje daný hmyz, tzn. teplota $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ /měnící se osvětlení a vlhkost/.

/I/ *Spodoptera littoralis* /S.l./

Při tomto testu byly použity larvy ve druhém instaru. Testovaný roztok a kontrolní roztok byly postřikovány na oddělené Petriho misky obsahující potravu, na které byly pěstovány larvy *Spodoptera littoralis*.

Poté co aplikovaný postřik uschnul byly misky infikovány deseti larvami ve druhém instaru. Úmrtnost byla zjišťována po 1 a po 7 dnech po aplikaci postřiku, přičemž byla vypočtena procentuální úmrtnost.

/II/ *Aedes aegypti* /A.a./

V tomto testu byly použity larvy ve čtvrtém instaru. Testovací roztoky obsahovaly 3 ppm účinné látky ve vodě, obsahující 0,04 % Tritonu X-100 /obchodní označení/. Při přípravě těchto roztoků byl na začátku použit aceton k rozpuštění, ovšem v následujícím stadiu byl ponechán odpařit.

Při provádění testu bylo deset larev ve čtvrtém instaru umístěno ve 100 mililitrech testovaného roztoku. Úmrtnost larev byla zjišťována po 48 hodinách, přičemž byla stanovena v procentech.

Všechny larvy, které přežily, byly potom vyživovány malým množstvím potravinových pelet pro zvířata, přičemž potom bylo stanoveno konečné procento úmrtnosti vzrostlého hmyzu a kukel poté co se všechny larvy buďto zakuklily nebo přešly na dospělé jedince, nebo zahynuly.

/III/ *Musca domestica* /M.d./

Při tomto testu byly skupiny deseti 2 až 3 dny starých vzrostlých samičích much domácích /*Musca domestica*/ živých starým mlékem, anestetizovaných účinkem kyslíčnicku uhličitého, umístěny na Petriho misky potažené filtračním papírem.

Tyto misky byly potom postřikovány testovanými prostředky, přičemž bylo použito postřikovacího přístroje pracujícího na principu logaritmického zředování. Mouchy byly v dalším udržovány na Petriho miskách, přičemž byly vyživovány zředěným mléčným roztokem, který byl nakapáván na spodní plochu Petriho misky a absorbován na filtrační papír. Úmrtnost byla zjišťována po 24 hodinách.

/IV/ *Aphis fabae* /A.f./

Testy podle tohoto provedení byly prováděny se vzrostlými černými mšicemi vyskytujícími se na fazolích /*Aphis fabae*/. Páry širokých fazolových listů na filtračním papíru v Petriho miskách byly vedle sebe postřikovány nestanoveným množstvím mšic v malých nádobkách pokrytých gázou.

Po projití sprayem byly mšice nanесeny na listy a na Petriho misky byla umístěna víčka. Úmrtnost byla zjišťována po 24 hodinách.

Výsledky těchto uvedených testů jsou uvedeny v následující tabulce B, ve které jsou testované druhy hmyzu označeny zkratkami uvedenými výše a účinnost každé sloučeniny je vyjádřena procentuální úmrtností:

- A znamená 90 - 100% úmrtnost
B znamená 50 - 80% úmrtnost
C znamená 0 - 40% úmrtnost.

T a b u l k a B

Sloučenina podle příkladu č.	Insekticidní účinnost					
	S.l. 1 den	7 dní	A.a. 2 dny	M.d. konečná		A.f.
1	A	A	B	A	A	A
2	B	A	A	A	A	B
3	A	A	A	A	A	A
4	C	C	A	A	A	A
5	B	A	A	A	A	A
6	A	A	A	A	A	A
7	A	A	A	A	A	A

Sloučenina podle
příkladu č.

Insekticidní účinnost

	S.l.		A.a.		M.d.	A.f.
	1 den	7 dní	2 dny	konečná		
8	B	A	A	A	A	A
9	B	A	A	A	A	A
10	A	A	A	A	A	A
11						
12	A	A	A	A	A	A
13	C	A	B	A	A	A
14	C	C	B	A	-	C
15	C	A	C	A	A	C
16	C	A	C	A	A	B
17	B	A	C	A	A	A
18	A	A	A	A	A	C
19	B	A	C	B	B	A
20	B	A	B	A	A	A
21	A	A	B	A	A	C
22	A	A	C	A	A	B
23	C	A	C	A	A	B
24	C	B	C	B	A	B
25	C	C	C	B	A	C
26	C	C	C	A	A	C
27	B	A	A	A	A	A
28	A	A	A	A	A	A
29	B	B	A	A	A	B

P ř í k l a d 31

Stanovení indexu toxicity

Toxicita sloučenin podle uvedeného vynálezu, vztažená na standardní insekticidní prostředek Parathion, u larev *Heliothis zea* byla zjišťována postřikem širokolistých fazolí acetonovými roztoky testované sloučeniny obsahující emulgační činidlo, které byly zředěny vodou.

Okamžitě po postřiku bylo 5 larev převedeno na rostlinu a udržováno po dobu v rozmezí od 44 do 46 hodin, přičemž po tomto časovém intervalu bylo zjištěno množství uhynulých a umírajících larev. Tyto testy byly provedeny s několika rozdílnými dávkami každé z testovaných sloučenin.

V každém pokusu byla toxicita sloučenin podle uvedeného vynálezu porovnávána se standardním insekticidním prostředkem parathionem, přičemž relativní toxicita byla potom vyjádřena formou poměru mezi množstvím sloučeniny podle uvedeného vynálezu a množstvím standardního insekticidního prostředku, které je nutné k dosažení 50% úmrtnosti testovaného hmyzu.

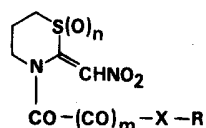
U standardního pesticidního prostředku byl libovolně zvolen index toxicity 100. Takže testovaná sloučenina s indexem toxicity 200 by měla být dvakrát účinnější než standardní insekticidní prostředek. Zjištěné indexy toxicity jsou uvedeny v následující tabulce C.

T a b u l k a C

Sloučenina podle příkladu č.	Index toxicity vzhledem k Parathionu = 100
1	638
2	1 000
3	2 000
4	3 000
5	1 485
9	1 856
10	1 000
11	1 000
12	1 000

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

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



/I/

kde

n znamená 0 nebo 1,

m znamená O nebo I,

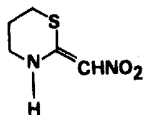
X znamená kyslík nebo síru a

R znamená alkenyl nebo alkynyl vždy se 2 až 4 atomy uhlíku nebo alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, popřípadě substituovaný atomem halogenu, hydroxyskupinou, formyloxyskupinou, alkanoyloxyskupinou se 2 až 5 atomy uhlíku nebo alkanoylthioskupinou se 2 až 5 atomy uhlíku, alkoxyalkoxyskupinou s 1 nebo 2 atomy uhlíku v každé alkylové části a/nebo fenyl.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, kde n znamená O, m znamená O, X představuje kyslík a R znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku substituovanou atomem bromu, hydroxyskupinou, formyloxyskupinou nebo alkanoyloxyskupinou se 2 až 5 atomy uhlíku.

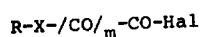
3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, kde n znamená O, m znamená O, X značí atom kyslíku a R znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku popřípadě substituovanou halogenem, fenylovou skupinu nebo alkynyl se 2 až 4 atomy uhlíku.

4. Způsob výroby účinné látky obecného vzorce I z prostředku podle bodu 1, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce II



/II/

nechá reagovat s halogensloučeninou obecného vzorce III



/III/

kde

R, X a m mají význam uvedený v bodě 1 a

Hal znamená atom halogenu,

v přítomnosti báze, za vzniku sloučeniny obecného vzorce I, kde n znamená O a jestliže je to žádoucí, získaná sloučenina se oxiduje na odpovídající sloučeninu, ve které n znamená I.