

Даний винахід відноситься до нових 3-тіокарбоксамідних похідних 1-арилпіразолів та їх похідних. Винахід, крім того, відноситься до композицій на основі вказаних сполук і способів, в яких використовуються вказані сполуки, призначеним для боротьби з членистоногими шкідниками, зокрема, до застосування вказаних сполук або композицій в способах, що використовуються в сільському господарстві, зокрема як пестициди, для боротьби з членистоногими шкідниками, особливо з комахами, за допомогою системної дії.

Опис відомого рівня техніки

Боротьбу з комахами, нематодами або гельмінтами з застосуванням 1-арилпіразолів описано в публікаціях міжнародних патентів №93/06089 (та відповідний патент США №5451596), WO94/21606 та WO87/03781, а також в публікаціях європейських патентів №№0295117, 659745, 679650, 201852 та 412849, патенті Німеччини №DE19511269 і патенті США №5232940.

Цілі і короткий опис винаходу

Мета даного винаходу полягає в тому, щоб запропонувати нові сполуки сімейства 1-арилпіразолу, що є пестицидами, разом із способами їх отримання.

Друга мета даного винаходу полягає в тому, щоб запропонувати пестицидні композиції і способи використання, як пестицидів, володіючих пестицидними властивостями, сполук піразолу проти членистоногих, особливо комах, зокрема, відносно сільськогосподарських або садівничих культур, в лісовому господарстві, ветеринарії або скотарстві, або ж в суспільній охороні здоров'я.

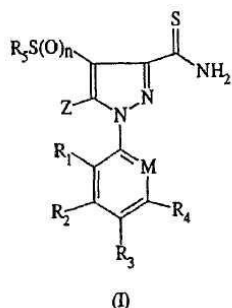
Третя мета даного винаходу полягає в тому, щоб запропонувати дуже активні сполуки з широким спектром пестицидної дії, а також сполуки з вибірковою конкретною дією, наприклад, з афіцидною, митицидною, інсектицидною, на листяному покривалі, інсектицидною на ґрунті, системною, перешкоджаючою живленню або пестицидною дією, що надається при обробці насіння.

Четверта мета даного винаходу полягає в тому, щоб запропонувати сполуки з істотно посиленою і більш швидкою дією, особливо проти комах і, більш конкретно, проти комах, що перебувають в стадії личинок.

П'ята мета даного винаходу полягає в тому, щоб запропонувати сполуки зі значно поліпшеним (більш швидким і більш значим) проникненням у види шкідників при місцевому (локальному) нанесенні, і щоб таким чином забезпечити посилене просування сполуки до ділянок пестицидного впливу всередині шкідника.

Ці і інші цілі винаходу стануть очевидними з подальшого опису даного винаходу. Винахід буде повністю або частково задовольняти цим цілям.

У винаході пропонуються 1-арилпіразоли з інсектицидними властивостями, які мають загальну формулу (1):



де:

R являє собою H або галоген;

кожний з R<sub>1</sub>, і R<sub>4</sub>, які є однаковими або різними, являє собою H, галоген або алкіл;

R<sub>3</sub> являє собою галоген галогеналкіл, галогеналкокси або R<sub>10</sub>S(O)<sub>m</sub>; переважно, R<sub>3</sub> являє собою галоген, галогеналкіл або галогеналкокси;

R<sub>5</sub> являє собою алкіл, галогеналкіл, алкенил і алкініл; або ж циклоалкільне кільце, що містить від 3 до 5 атомів вуглеводню; переважно, R<sub>5</sub> являє собою алкіл;

Z являє собою водень, галоген, алкіл, форміл, -C(O) алкіл, галогеналкіл; алкенил, гіdraзино, алкоксикарбоніл, алкілтіокарбоніл, алкоксиалкіліденаміно, 1H-пірол-1-іл або 1H-піразол-1-іл; або ж, переважно, Z являє собою: аміно, R<sub>6</sub>NH- або R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>N-;

кожний з радикалів R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> та R<sub>8</sub>, котрі можуть бути однаковими або різними, являють собою алкіл – S(O)<sub>p</sub>-, форміл, що має від 3 до 6 атомів вуглеводню, алкініл, алкоксикарбоніл алкілтіокарбоніл або арил; або ж алкіл, що має від 3 до 6 атомів алкенилу або –C(O)-алкіл, в яких алкільні і алкенильні частини є, необов'язково, заміщеними одним або кількома радикалами R<sub>9</sub>;

або ж радикали R<sub>7</sub> і R<sub>8</sub> сполучені таким чином, що вони разом утворюють двовалентний радикал, що містить від 4 до 6 атомів вуглеводню в ланцюгу, причому цей двовалентний радикал являє собою алкілен, алкіленоксиалкілен або алкіленаміноалкілен, переважно з утворенням морфолінового, піролідинового, піперидинового або піперазинового циклу;

R<sub>9</sub> являє собою ціано, ніро, алкокси, галогеналкокси, R<sub>10</sub>S(O)<sub>q</sub>-, -C(O)-алкіл, алкоксикарбоніл амінокарбоніл, алкіламінокарбоніл, діалкіламінокарбоніл, -CO<sub>2</sub>H, галоген, гідрокси, аміноссульфоніл, алкіламіноссульфоніл або діаміноссульфоніл;

R<sub>10</sub> являє собою нижчий алкіл або нижчий галогеналкіл;

m, n, p і q дорівнюють 0, 1 або 2;

M являє собою - C-галоген, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>2</sub>F, C-CH<sub>2</sub>Cl, C-NO<sub>2</sub> або N; і їх солі, що володіють пестицидною дією. Термін "солі, що володіють пестицидною дією" означає солі аніони і катіони яких є відомими і загально прийнятими в технології для утворення прийнятних як пестицидів солей. Переважно такі солі є розчинними у

воді. Відповідні солі приєднання кислот, що утворюються із сполук формули (1), що містять аміногрупу, включають солі з неорганічними кислотами, наприклад, гідрохлориди, фосфати, сульфати і нітрати, і солі з органічними кислотами, наприклад, ацетати. Відповідні солі з лугами, що утворюються із сполук формули (1), що містять групу карбонової кислоти, включають солі з лужним металом (наприклад, натрієм або калієм), солі з амонієм і солі з органічним аміном (наприклад, з діетаноламіном або морфоліном).

#### Докладний опис винаходу

Якщо не вказано інакше, групи алкіл, алкокси і алкілтіо містять від одного до шести (переважно від одного до чотирьох) атомів вуглеводню. Групи алкенил і алкініл містять від двох до шести (переважно від двох до чотирьох) атомів вуглеводню, в даному винаході деякі терміни використовуються в наступному конкретному значенні.

Термін "амінокарбоніл" означає карбамоільний радикал, тобто, радикал формули  $-C(O)NH_2$ . Аналогічно, термін "алкіламінокарбоніл" означає алкілкарбамоільний радикал, тобто, радикал формули  $-C(O)NH$ -алкіл; а термін "діалкіламінокарбоніл" означає діалкілкарбамоільний радикал, тобто, радикал формули  $-C(O)N$ (алкіл) $_2$ , в якому алкільні залишки можуть бути однаковими або різними. Термін "аміноссульфоніл" означає сульфамойльний радикал, тобто,  $-SO_2NH_2$ . Аналогічно, термін "алкіламіноссульфоніл" означає алкілсульфамойльний радикал, тобто, радикал формули  $-SO_2NH$ -алкіл; тоді як термін "діалкіламіноссульфоніл" означає діалкілсульфамойльний радикал, який має формулу  $-SO_2N$ (алкіл) $_2$ , в якому алкільні залишки можуть бути однаковими або різними.

Термін "галоген" перед назвою радикала означає, що цей радикал є частково або повністю галогенованим, тобто інакше кажучи, заміщеним атомами F, Cl, Br або J в будь-якому поєднанні, переважно атомами F або Cl. Термін "галоген" означає F, Cl, Br або J. У тому випадку, коли назва якого-небудь замісника повторюється, він зберігає одне і те ж значення, якщо не вказаний інакше. Термін "арил" означає карбонілароматичний радикал, тобто, радикал арил- $C(O)$ -, який переважно являє собою бензоіл, необов'язково заміщений однією або декількома групами алкіл або галоген.

До особливо переважного класу сполук формули (1) відносяться ті з них, де:

$R_2$  являє собою F, Cl, Br або H;

$R_2$  і  $R_4$  являють собою H;

$R_3$  являє собою  $-CF_3$ ,  $-OCF_3$ ,  $-CHF_2$ ,  $-S(O)mCF_3$ ,  $-CFCI_2$ ,  $-CF_2Cl$ ,  $-OCF_2Cl$ ,  $-OCFCI_2$ , Cl, Br або F;

$R_5$  являє собою метил або етил;

Z являє собою H, галоген (F, Cl, Br),  $C_1$ - $C_3$ -алкіл,  $C_1$ - $C_3$ -галогеналкіл,  $C_1$ - $C_3$ -алкенил; або аміно,  $-NHR_6$  або  $-NR_7R_8$ , де кожний з радикалів  $R_6$ ,  $R_7$  і  $R_8$ , які є однаковими або різними, являє собою  $C_1$ - $C_3$ -алкіл,  $C_3$ -алкенил або  $-C(O)$  алкіл, в яких алкільні і алкенильні частини є незаміщеними або заміщеними ціано, алкокси, алкіл- $S(O)_p$ -, нітро, алкоксикарбонілом,  $-C(O)$ алкілом, амінокарбонілом, алкіламінокарбонілом, діалкіламінокарбонілом,  $-CO_2H$ , гідрокси або галогеном (F, Cl, Br) і

M являє собою CCl, CF, CBr або N.

Наступний, особливо переважний клас сполук складають ті з них, в яких:

$R_1$  являє собою Cl або Br;

$R_2$  і  $R_4$  являють собою H;

$R_3$  являє собою  $-CF_3$ ,  $-OCF_3$  або Cl;

$R_5$  являє собою метил або етил;

Z являє собою H, галоген (F, Cl, Br),  $C_1$ - $C_3$ -алкіл,  $C_1$ - $C_3$ -галогеналкіл,  $C_2$ - $C_3$ -алкенил; або аміно,  $-NHR_6$  або  $-NR_7R_8$ , де кожний з радикалів  $R_6$ ,  $R_7$  і  $R_8$ , які є однаковими або різними, являє собою  $C_1$ - $C_3$ -алкіл,  $C_3$ -алкенил або  $-C(O)$ алкіл, в яких алкільні і алкенильні частини є незаміщеними або заміщеними ціано, алкокси, алкіл- $S(O)_p$ -, нітро, алкоксикарбонілом,  $-C(O)$ алкілом, амінокарбонілом, алкіламінокарбонілом, діалкіламінокарбонілом,  $-CO_2H$ , гідрокси або галогеном (F, Cl, Br); і

M являє собою CCl, CBr або N.

Наступний особливо переважний клас  $sgjker$  складають ті з них, в яких:

$R_1$  являє собою Cl або Br;

$R_2$  і  $R_4$  являють собою H;

$R_3$  являє собою  $-CF_3$ ,  $-OCF_3$  або Cl;

$R_5$  являє собою необов'язково галогенований метил або етил;

Z являє собою H або аміно; і

M являє собою CCl, CBr або N.

І ще один особливо переважний клас  $sgjker$  складають ті з них, в яких:

$R_1$  являє собою Cl або Br;

$R_2$  і  $R_4$  являють собою H;

$R_3$  являє собою  $-CF_3$ ,  $-OCF_3$  або Cl;

$R_5$  являє собою метил або етил;

Z являє собою H або аміно; і

M являє собою CCl, CBr або N.

Для вищезгаданих переважних сполук є оптимальні поєднання груп-замісників.

Переважними фенільними групами або піридинними групами, що містять в формулі (1) радикали  $R_1$ - $R_4$  і M, є групи: 2,6-дихлор-4-трифторметилфеніл; 2,6-дихлор-4-трифторметоксифеніл; 2-бром-6-хлор-4-трифторметилфеніл; 2-бром-6-хлор-4-трифторметоксифеніл; 2,6-дифтор-4-трифторметилфеніл; 2-хлор-4-трифторметилфеніл; 2, 6-дихлор-3-метил-4-трифторметилфеніл; 3-хлор-5-трифторметил-2-піридиніл; 3-хлор-5-трифторметокси-2-піридиніл; 3,5-дихлор-2-піридиніл; 2,6-дихлор-4-бромфеніл; 2,4,6-трихлорфеніл; 2-бром-6-фтор-4-дифторметилфеніл; 2-хлор-6-фтор-4-трифторметилфеніл; 2,6-дибром-4-трифторметилфеніл; 2,6-дибром-4-трифторметоксифеніл; і 2-бром-4-трифторметилфеніл.

Далі, переважними замісниками Z в формулі (1) є групи: ацетиламіно; аміно; 2-н-бутоксипропіонаміно; метил; гідроксиацетиламіно, етил; 3-етилсульфінілпропіламіно; бром; форміламіно; хлор; метиламіно;

етиламіно; 2-гідроксиетиламіно; 2-метоксиетиламіно; метилсульфоніламіно; 2-етилсульфонілетиламіно; 4-метоксибензоіламіно; 2-ціаноетиламіно; 2-метилтіоетиламіно; 2-амінокарбонілетиламіно (2-карбамоілетиламіно); 2-метилсульфінетиламіно; 3-метоксикарбонілпропіламіно; 2-етилсульфінетиламіно; 2-метилсульфонілетиламіно; ціанометиламіно; 2-етилтіоетиламіно; амінокарбонілметиламіно(карбамоілметиламіно); диметиламіно; 2-нітроетиламіно; 2-ацетилетиламіно; метилкарбонілметиламіно (ацетилметиламіно); метоксикарбоніл і етоксикарбоніл.

Далі, переважними замісниками  $-S(O)_nR_5$  в формулі (1) є групи: метилтіо; метилсульфініл; метилсульфоніл; етилсульфініл; етилсульфоніл; етилтіо; циклопропілсульфініл; циклопропілтіо; циклопропілсульфоніл; ізопропілсульфініл; ізопропілсульфоніл і ізопропілтіо.

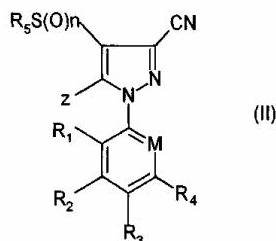
Особливо переважні похідні піразолу включають наступні (при цьому номери 1-11 привласнені цим сполукам з метою посилання на них і їх ідентифікації).

1. 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметилфеніл)-4-метилтіопіразол-3-тіокарбоксамід.
2. 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметилфеніл)-4-трифторметилтіопіразол-3-тіокарбоксамід.
3. 4-дихлорфторметилсульфоніл-1-(2,4,6-трихлорфеніл)піразол-3-тіокарбоксамід.
4. 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметилфеніл)-4-метилсульфінілпіразол-3-тіокарбоксамід.
5. 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметилфеніл)-4-метилсульфонілпіразол-3-тіокарбоксамід.
6. 5-аміно-1-(2-бром-6-хлор-4-трифторметилфеніл)-4-метилсульфінілпіразол-3-тіокарбоксамід.
7. 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметоксифеніл)-4-метилсульфінілпіразол-3-тіокарбоксамід.
8. 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметилфеніл)-4-етилсульфінілпіразол-3-тіокарбоксамід.
9. 5-аміно-1-(2-хлор-4-трифторметилфеніл)-4-метилсульфінілпіразол-3-тіокарбоксамід.
10. 5-аміно-1-(2-бром-6-хлор-4-трифторметилфеніл)-4-етилсульфінілпіразол-3-тіокарбоксамід.
11. 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметоксифеніл)-4-етилсульфінілпіразол-3-тіокарбоксамід.

Способи або процеси синтезу

Сполуки загальної формули (I) можуть бути одержані шляхом застосування або адаптування відомих способів (тобто способів, які до цих пір використовувались або описувались в хімічній літературі, включаючи Chemical Abstracts), в яких використовуються 3-ціано-1-фенілпіразоли або проміжні сполуки типу 3-ціано-піридиніл)піразолів відомої формули, або ж вони можуть бути одержані за допомогою способів або процесів, аналогічних таким, що описані в публікаціях EP0295117, EP0234119, WO87/03781, EP0500209 і EP780378.

Згідно з відрізняючою ознакою даного винаходу сполуки формули (I) можуть бути одержані шляхом взаємодії сполуки формули (II)



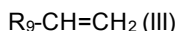
де  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $M$  і  $Z$  визначені як указано вище, з гідросульфідом лужного або лужноземельного металу, таким як гідросульфід літію, калію, кальцію або переважно, натрію, в інертному розчиннику, наприклад,  $N,N$ -диметилформаміді, піридині, діоксані, тетрагідрофурані, сульфолані, диметилсульфоксиді, метанолі або етанолі при температурі від  $-35^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$ , переважно від  $0^\circ\text{C}$  до  $30^\circ\text{C}$ . Гідросульфід може, необов'язково, утворюватися *in situ* за допомогою обробки сірководнем ( $\text{H}_2\text{S}$ ) в присутності органічного лугу, такого як алкоголят металу або триалкіламіні, або неорганічного лугу, такого як гідроксид або карбонат лужного або лужноземельного металу, такий як карбонат натрію, калію або амонію. Використання агента, створюючого комплекс з металом, такого як краун-ефір, може бути сприятливим для прискорення реакції. Реакція гідросульфидної солі з 3-ціанопіразолом може також проводитись в двофазній системі вода/органічний розчинник з використанням межфазного каталізатора, такого як краун-ефір або сіль тетраалкіламонію, як наприклад, бромід тетра- $n$ -бутиламонію або хлорид бензилтриметиламонію. Органічні розчинники, придатні для використання в двофазній системі з водою, включають бензол, толуол, дихлорметан, 1-хлорбутан і метил-трет-бутиловий ефір.

Сполуки формули (1) можуть бути одержані із сполук формули (II) шляхом обробки реагентом  $\text{Ph}_2\text{PS}$ , як це описано в роботі Tet. Lett., 24 (20), 2059(1983).

У відповідності з наступною відрізняючою ознакою винаходу сполуки загальної формули (1), де  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $M$  і  $Z$  визначені як указано вище, і в яких  $n$  дорівнює 1 або 2, можуть бути отримані шляхом окислення відповідних сполук формули (1), в яких  $n$  дорівнює 0 або 1. Реакцію потрібно провести за допомогою м'якого окислювача (щоб запобігти руйнуванню тіоамідної функціональної групи), такого як періодат натрію, в інертному розчиннику, наприклад, дихлорметані, при температурі від  $-40^\circ\text{C}$  до температури кипіння розчинника.

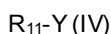
Згідно з наступною відрізняючою ознакою даного винаходу сполуки загальної формули (1), де  $Z$  являє собою водород, галоген, алкіл, галогеналкіл, аміно,  $R_6\text{NH}-$  або  $R_7R_8\text{N}-$ , де  $R_6$ ,  $R_7$  і/або  $R_8$  являють собою алкіл, алкоксикарбоніл, форміл і  $-S(O)_n\text{алкіл}$ ; або ж  $R_6$  і  $R_7$  з'єднані таким чином, що разом вони утворюють двовалентний радикал, який має від 4 до 6 атомів вуглецю в ланцюгу, можуть бути одержані за допомогою способів, описаних в одній або декількох публікаціях міжнародних патентів №№ WO94/21606, WO93/06089 і WO87/03781, в публікації європейського патенту №0295117 і в європейському патенті EP511845, патенті США №5232940 (автори Hatton et al.) і публікації патенту Німеччини №DE19511269.

Згідно з наступною відрізняючою ознакою винаходу сполуки формули (1), де  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  і  $M$  визначені як указано вище, а  $Z$  являє собою  $R_6NH-$ , де  $R_6$  означає етил, заміщений в положенні 2 радикалом  $R_9$ , де  $R_9$  являє ціано, нітро,  $-S(O)_nR_{10}$ ,  $-C(O)алкіл$ , алкоксикарбоніл, алкіламінокарбоніл, діалкіламінокарбоніл, аміносультоніл, алкіламіносультоніл або діалкіламіносультоніл, можуть бути одержані шляхом взаємодії відповідної сполуки формули (1), де  $Z$  являє собою аміногрупу, з сполукою формули (III):



де  $R_9$  визначений як указано вище. Реакція може бути проведена переважно в присутності лугу, такого як гідрид натрію, гідроксид лужного металу, наприклад, гідроксид калію, або гідроксид тетраалкіламонію, наприклад, гідроксид  $N,N$ -бензилтриметиламонію, в розчиннику, такому як  $N,N$ -диметилформамід, тетрагідрофуран, толуол, етанол або вода, і при температурі від  $-20^\circ C$  до температури кипіння.

У відповідності з наступною відрізняючою ознакою винаходу сполуки загальної формули (1), де  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  і  $M$  визначені як указано вище, а  $Z$  являє собою  $-NHR_7$  або  $-NR_7R_8$ , де  $R_7$  і  $R_8$  представляють алкіл або галогеналкіл, необов'язково заміщений одним або декількома радикалами  $R_9$ , можуть бути одержані шляхом взаємодії відповідної сполуки формули (1), де  $Z$  являє собою аміногрупу, з сполукою формули (IV):



де  $R_{11}$  являє собою алкіл або галогеналкіл, необов'язково заміщений одним або декількома радикалами  $R_9$ , а  $Y$  являє собою групу, що видаляється, переважно галоген (наприклад, хлор). Реакція може бути проведена в присутності лугу, такого як гідроксид калію, метилат калію, гідрид натрію або триетиламін, в інертному розчиннику, такому як  $N,N$ -диметилформамід, тетрагідрофуран, толуол або ефір, і при температурі від  $-20^\circ C$  до температури кипіння.

У відповідності з наступною відрізняючою ознакою винаходу сполуки загальної формули (1), де  $Z$  являє собою алкоксикарбоніл, можуть бути одержані шляхом взаємодії відповідної сполуки формули (1), де  $Z$  являє собою карбоксильну групу, із спиртом формули (V):



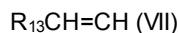
де  $R_{12}$  являє собою алкіл. Вищезгадана реакція переважно проводиться в присутності кислотного каталізатора, такого як сірчана кислота, в загальному випадку в присутності надлишку спирту або, необов'язково в співрозчиннику, при температурі від  $0^\circ C$  до температури кипіння. У альтернативному варіанті реакція може бути проведена з використанням поєднуючого реагенту, такого як дициклогексилкарбодіїмід, в інертному розчиннику.

У відповідності з наступною відрізняючою ознакою винаходу сполуки загальної формули (1), де  $Z$  являє собою алкілтіокарбоніл, можуть бути одержані шляхом взаємодії відповідної сполуки формули (1), де  $Z$  являє собою карбоксильну групу, із спиртом формули (VI):



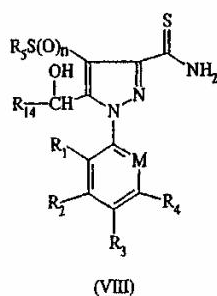
де  $R_{12}$  являє собою алкіл. Реакція може бути проведена з використанням поєднуючого реагенту, такого як дициклогексилкарбодіїмід, в інертному розчиннику.

У відповідності з наступною відрізняючою ознакою винаходу сполуки загальної формули (1), де  $Z$  являє собою  $R_{13}CH(Cl)CH_2-$ , де  $R_{13}$  являє собою алкіл, можуть бути одержані шляхом діазотування відповідної сполуки формули (1), в якій  $Z$  являє собою аміногрупу, з наступною реакцією із сполукою формули (VII):



Реакція звичайно проводиться з використанням алкілнітриту, наприклад, трет-бутилнітриту, в присутності солі міді, такої як хлорид міді (II), в розчиннику, такому як ацетонітрил, при температурі від  $-10^\circ C$  до  $50^\circ C$ .

У відповідності з наступною відрізняючою ознакою винаходу сполуки загальної формули (1), де  $Z$  являє собою групу  $-C(O)алкіл$ , можуть бути одержані шляхом окислення відповідної сполуки формули (VIII):



де  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , і  $M$  визначені як указано вище, а  $R_{14}$  представляє алкіл. Реакція може бути проведена, наприклад, з використанням суміші хромової кислоти і сірчаної кислоти в розчиннику, такому як вода і ацетон, при температурі від  $0^\circ C$  до  $60^\circ C$ . Сполуки формули (VIII) є новими і, таким чином, складають наступну

відрізняючу ознаку даного винаходу. У відповідності з наступною відрізняючою ознакою винаходу сполуки формули (1), де Z являє собою  $R_{13}CH=CH-$ , можуть бути отримані за допомогою дегідрохлорування відповідної сполуки формули (1), де Z являє собою  $R_{13}CH(Cl)CH_2-$ . Реакція зазвичай проводиться з використанням луку, такого як гідроксид натрію або триетиламін, в інертному розчиннику, наприклад, дихлорметані або тетрагідрофурані, при температурі від  $-70^{\circ}C$  до температури кипіння.

У відповідності з наступною відрізняючою ознакою винаходу сполуки загальної формули (1), де Z являє собою підазіно, 1H-пірол-1-іл або 1H-піразол-1-іл, можуть бути одержані згідно з методиками, що описані у європейському патенті EP0352944.

Проміжні сполуки загальної формули (1), де Z являє собою карбокси групу, можуть бути отримані шляхом окислення відповідної сполуки формули (1), в якому Z являє собою форміл. Реакція зазвичай проводиться з використанням перманганата калію або хромової кислоти в розчиннику, такому як вода, при температурі від  $0^{\circ}C$  до температури кипіння.

Проміжні сполуки формули (VIII) можуть бути отримані шляхом взаємодії відповідних сполук формули (1), в яких Z являє собою формільну групу, з металоорганічним реагентом формули  $R_{14}Q$ , де Q переважно є лужним або лужноземельним металом, наприклад, літійовим, або галогенмагнійовим реагентом (реактивом Грін'єра). Реакція може бути проведена в інертному розчиннику, такому як ефір або тетрагідрофуран, і при температурі від  $-78^{\circ}C$  до температури кипіння розчинника.

Проміжні сполуки формули (1), в яких Z являє собою формільну групу, можуть бути отримані шляхом окислення відповідної сполуки формули (1), в яких Z являє собою групу  $R_{13}CH=CH-$ . Реакцію зазвичай проводять з використанням такого реагенту, як озон або метаперіодат натрію, в інертному розчиннику, наприклад, дихлорметані, при температурі від  $-100^{\circ}C$  до  $100^{\circ}C$ . Деякі сполуки формули (II) є новими і в цій якості утворюють наступну відрізняючу ознаку даного винаходу.

Проміжні сполуки формул (III) і (IV) є відомими або можуть бути отримані за допомогою відомих способів.

Показові конкретні сполуки формули (1) згідно з даним винаходом представлені в таблиці 1 нижче. У таблиці c-Pr означає циклопропіл,  $CH_2C_2H$  означає пропаргілову групу, і i- $C_3H_7$  означає ізопропіл.

Таблиця 1

Сполука №	$R_5S(O)_n$	Z	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	M
1	$SCH_3$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3$	H	CCl
2	$SCF_3$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3$	H	CCl
3	$SO_2CFCI_2$	H	Cl	H	Cl	H	CCl
4	$SOCH_3$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3$	H	CCl
5	$SO_2CH_3$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3$	H	CCl
6	$SOCH_3$	$NH_2$	Br	H	$CF_3$	H	CCl
7	$SOCH_3$	$NH_2$	Cl	H	$OCF_3$	H	CCl
8	$SOC_2H_5$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3$	H	CCl
9	$SOCH_3$	$NH_2$	H	H	$CF_3$	H	CCl
10	$SOC_2H_5$	$NH_2$	Br	H	$CF_3$	H	CCl
11	$SOC_2H_5$	$NH_2$	Cl	H	$OCF_3$	H	CCl
12	$SC_2H_5$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3$	H	CCl
13	$SCH_2CH=CH_2$	$NH_2$	Br	H	$CF_3$	H	CCl
14	$SOC_2H_5$	$NHCOCH_3$	Cl	H	$CF_3$	H	CF
15	$SO_2CH_3$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3O$	H	CCl
16	$SOCH_3$	$NHC_2H_5$	Cl	H	$CF_3$	H	CCl
17	$SOC_2H_5$	$NHCH_3$	F	H	$CF_3$	$CH_3$	CCl
18	SO-c-Pr	$MHCH_2OCH_3$	Br	H	$CF_3$	H	CCl
19	$SOCH_3$	$MHCH_2CONH_2$	Cl	H	$CF_3$	H	N
20	S-i- $C_3H_7$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3O$	H	CCl
21	$SO_2C_2H_5$	$NHCHO$	Cl	$CH_3$	$CF_3S$	H	CBr
22	$SCH_3$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3$	$CH_3$	CF
23	$SOCH_3$	$NHSO_2C_2H_5$	Cl	H	$CHF_2$	H	CCl
24	SO-c-Pr	Br	F	H	$CCIF_2$	H	CF
25	$SCH_2C_2H$	H	Cl	H	$CF_3$	H	CBr
26	$SOC_2H_5$	$CH_3$	Cl	H	$CF_3O$	H	CCl
27	$SCH_2CH=CH_2$	$NHNH_2$	Br	$CH_3$	$CF_3$	H	CCl
28	$SOCH_3$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3$	H	$CCH_3$
29	$SCH_3$	$NHSC_2H_5$	Cl	H	$CF_3$	H	CCl
30	$SOCH_3$	$NHCH^2CH_2CN$	Cl	H	$CF_3$	H	CCl
31	$SO_2CH_3$	$NHCH_2CH_2OCH_3$	Cl	H	$CF_3$	$CH_3$	CCl
32	S-O-i- $C_3H_7$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3$	H	N
33	$SOC_2H_5$	$COCH_3$	Br	H	$CF_3O$	H	CCl
34	$SOCH_3$	$NHCH_3$	Cl	H	$CF_3$	H	CCl
35	$SOCH_3$	$NH_2$	Br	H	$CF_3$	H	N
36	$SOC_2H_5$	$NH(CH_2)_2CONH_2$	Cl	H	$CF_3$	H	CCl
37	$SOCH_3$	$CH=CH_2$	F	$CH_3$	$CF_3$	H	CF
38	$SO_2CH_3$	$NH_2$	Cl	H	$CF_3$	H	$CNO_2$

39	SO-c-Pr	NHCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	H	CF <sub>2</sub> Cl	H	CCl
40	SCH <sub>3</sub>	NHSCCl <sub>3</sub>	Cl	H	CFCl <sub>2</sub>	H	CCl
41	SCH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	F	H	CF <sub>3</sub>	H	CCl
42	SOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SOC <sub>2</sub> H	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	CCl
43	SOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	H	CCl
44	SOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	H	CCl
45	SOCH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	CBr

Винахід ілюструється наступними прикладами, які не розглядаються як такі, що обмежують винахід, а дані для того, щоб краще продемонструвати його застосування.

#### Приклад 1

##### 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметилфеніл)-4-метилтіопіразол-3-тіокарбоксамід

До розчину, що перемішується, 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметилфеніл)-3-ціано-4-метилтіопіразолу (4,7г) і 5 крапель 15-краун-5 в дегазованому N,N-диметилформаміді протягом декількох хвилин додавали розчин гідрату гідросульфід натрію 17 (0,79г) в дегазованій воді. Суміш перемішували при 20°C протягом 18 годин, випаровували і залишок очищали при допомозі флеш-хроматографії на силікагелі, проводячи елюювання сумішшю гексан/ацетон 2:1 з отриманням 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметилфеніл)-4-метилтіопіразол-3-тіокарбоксаміду (0,38г), Т. пл. 161°C (сполука 1).

За допомогою способу, аналогічного застосованому вище способу, були також синтезовані сполуки з номерами з 2 по 11 загальної формули (1), показані в таблиці 2 нижче.

Таблиця 2

Сполука №	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	M	R <sub>5</sub> S(O) <sub>n</sub>	Z	Т.пл.°C
2	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	CCl	SCF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	182
3	Cl	H	Cl	H	CCl	SO <sub>2</sub> CFCl <sub>2</sub>	H	180.5
4	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	CCl	SOCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	192
5	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	CCl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	231
6	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	CCl	SOCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	188.5
7	Cl	H	OCP	H	CCl	SOCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	137
8	Cl	H	CF <sub>3</sub>	H	CCl	SOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	167
9	H	H	CF <sub>3</sub>	H	CCl	SOCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	153.5
10	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	CCl	SOCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	113.5
11	Cl	H	OCF <sub>3</sub>	H	CCl	SOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	102

#### Довідковий приклад 1

##### 5-аміно-1-(2,4,6-трихлорфеніл)-3-ціанопіразол

Нітрит натрію (27,6г) повільно додавали до концентрованої сірчаної кислоти (106мл) і суміші павали вихолонуті до 30°C. До суміші, що перемішується, додавали протягом 30 хвилин оцтову кислоту (216мл), яка була охолоджена до 20°C і протягом 30 хвилин додавали розчин 2,4,6-трихлораніліну (70,7г) в оцтовій кислоті, підтримуючи температуру на рівні 20-25°C. Суміш нагрівали до 52°C протягом 30 хвилин, потім в неї подавали протягом 20 хвилин розчин етил 2,3-диціанопропіонату (52,0г) у 36% водному розчині оцтової кислоти (774мл), при охолодженні до 10-15°C. Реакційній суміші давали нагрітися до 20°C, розбавляли водою і екстрагували дихлорметаном. Потім органічний шарпромивали розбавленим розчином гідроксиду амонія і перемішували з 29% розчином гідроксиду амонія протягом 17 годин. Органічну фазу промивали водою, потім соляною кислотою (1Н), сушили (MgSO<sub>4</sub>) і випаровували. Кристалізація із толуолу давала 5-аміно-1-(2,4,6-трихлорфеніл)-3-ціанопіразол (32,82г), <sup>1</sup>НЯМР (CDCl<sub>3</sub>): NH<sub>2</sub> (2H, ушир.с, 3,84млн<sup>-1</sup>), 4-Н (1H, с, 5,97млн<sup>-1</sup>), аром. (2H, с, 7,53млн<sup>-1</sup>).

#### Довідковий приклад 2

##### 5-аміно-4-дихлорфторметилтіо-1-(2,4, 6-трихлорфеніл)-3-ціанопіразол

У розчин, що перемішується, 5-аміно-1-(2,4,6-трихлорфеніл)-3-ціанопіразолу (8,0г, 0,028 моль) в оцтовій кислоті (70мл) подавали дихлорфторметилсульфонілхлорид (4,4мл) протягом 5 хвилин. Суміші давали можливість перемішуватися при 20 С протягом 65 годин, потім виливали у воду і екстрагували дихлорметаном. Органічну фазу промивали холодним розчином бікарбонату натрію, потім водою, сушили (MgSO<sub>4</sub>) і випаровували. Колоночна хроматографія на силікагелі з елююванням сумішшю дихлорметан/гексан 3:1 давала 5-аміно-4-дихлорфторметилтіо-1-(2,4,6-трихлорфеніл)-3-ціанопіразол (6,06г), Т. пл. 189-191°C.

#### Довідковий приклад 3

##### 4-Діхлорфторметилтіо-1-(2,4,6-трихлорфеніл)-3-ціанопіразол

Розчин 5-аміно-4-дихлорфторметилтіо-1-(2,4,6-трихлорфеніл)-3-ціанопіразолу (2,19г) і трет-бутилнітриду (90%, 4,1 ммоль) в тетрагідрофурані нагрівали із зворотним холодильником протягом 3,5 годин і випаровували. Залишок очищали за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі, проводячи злюювання дихлорметаном з: отриманням 4-дихлорфторметилтіо-1-(2,4,6-трихлорфеніл)-3-ціанопіразолу (1,56г), Т. пл. 106-108°C.

#### Довідковий приклад 4

##### 4-Діхлорфторметилсульфоніл-3-ціано-1-(2,4,6-трихлорфеніл) піразол

Розчин 4-дихлорфторметилтіо-3-ціано-1-(2,4,6-трихлорфеніл)піразолу (0,80г) і 3-хлорпербензойної кислоти (80%, 0,86г) в хлороформі нагрівали із зворотним холодильником протягом 2 годин, охолоджували, розбавляли етилацетатом і послідовно промивали 10% гідросульфитом натрію, 2Н. NaOH, водою і насиченим

сольовим розчином. Осушений ( $MgSO_4$ ) розчин випаровували і очищали за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі, проводячи елюювання дихлорметаном з отриманням 4-дихлорфторметилсульфоніл-1-(2,4,6-трихлорфеніл)-3-ціанопіразолу (0,41г), Т. пл. 143,5-145°C.

#### Довідковий приклад 5

5-Аміно-1-(2-хлор-4-трифторметилфеніл)-3-ціано-4-метилсульфінілпіразол

#### Стадія 1

Бром (0,5мл) додавали протягом 10 хвилин до розчину тіоціанату натрію (1,7г), що перемішується, в безводному метанолі при -65°C. Протягом 10 хвилин добавляли розчин 5-Аміно-1-(2-хлор-4-трифторметилфеніл)-3-ціанопіразолу (1,5г) в безводному метанолі і суміші, що перемішується давали нагрітиса до 20°C протягом 16 годин. Після вилиття у воду осадок збирали і сушили з отриманням 5-аміно-1-(2-хлор-4-трифторметилфеніл)-3-ціано-4-тіоціанатпіразолу (1,64г). ВЗЖХ (колонка C-18, елюювання сумішшю  $CH_3CN/H_2O$  3:1 при 1,0мл/хвилину) показала сполуку у вигляді піка з площею 86,6% при часі виходу 5,11 хвилин.

#### Стадія 2

Іодметан (0,7мл) впорскували в суспензію 5-аміно-1-(2-хлор-4-трифторметилфеніл)-3-ціано-4-тіоціанат-піразолу (1,64г) в метанолі, що перемішується, при 4°C. Додавали 10% водний розчин гідроксиду натрію (2,8мл) і реакційну суміш перемішували протягом 1 години при 4°C, виливали у воду і екстрагували дихлорметаном і етилацетатом. Осушену ( $Na_2SO_4$ ) об'єднану органічну фазу випаровували і очищали за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі, проводячи злюювання сумішшю гексан/етилацетат 4:1 з отриманням, після розтирання із сумішшю гексан/дихлорметан, 5-аміно-1-(2-хлор-4-трифторметилфеніл)-3-ціано-4-метилтіопіразолу (0,4г), Т. пл. 129-132°C.

#### Стадія 3

До розчину, що перемішується, 5-аміно-1-(2-хлор-4-трифторметилфеніл)-3-ціано-4-метилтіопіразолу (3,0г), в трифтороцтовій кислоті (20мл) додавали 30% перекису водню (0,5мл) при охолодженні до 4°C. Температуру суміші протягом 2 годин доводили до 20°C, потім виливали на лід і тверду фазу промивали водою і сушили. Колоночна флеш-хроматографія на силікагелі давала 5-аміно-1-(2-хлор-4-трифторметилфеніл)-3-ціано-4-метилсульфінілпіразол (0,69г), Т. пл. 146-147°C.

#### Довідковий приклад 6

За допомогою способу, аналогічного застосованому в Довідковому прикладі 5, стадії 1 і 2, були також отримані наступні сполуки:

5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметоксилфеніл)-3-ціано-4-метилтіопіразол, Т. пл. 147-148°C, і

5-аміно-1-(2-бром-6-хлор-4-трифторметилфеніл)-3-ціано-4-метилтіопіразол, Т. пл. 178-180°C.

#### Довідковий приклад 7

За допомогою способу, аналогічного застосованому в Довідковому прикладі 5, стадія 3, були також отримані наступні сполуки: 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметоксилфеніл)-3-ціано-4-метилсульфінілпіразол, Т. пл. 137-138°C, і 5-аміно-1-(2-бром-6-хлор-4-трифторметилфеніл)-3-ціано-4-метилсульфінілпіразол, Т. пл. 150-151°C.

#### Біологічна ефективність

Для того, щоб застосувати сполуки згідно з даним винаходом, і для спостереження за отриманими при цьому результатами використовувалися наступні способи: діючий на листі / контактний аерозоль (розчин, що розбризкується) проти ссучих (тлі) або жуличих (лускокрилі) комах. Випробування проводили на наступних видах:

РІД, ВИД	ЗАГАЛЬНА НАЗВА	СКОРОЧЕННЯ
<i>Aphis gossypii</i>	тля бавовняна	APHICO
<i>Schizaphis graminum</i>	тля злакова звичайна	
<i>TOXOGR Musca domestica</i>	муха кімнатна	MUSCDO

#### Тест з просоченням ґрунту (системна дія)

Сіянци бавовни і сорго вкорінювали в горшочках. За один день до обробки кожний горшечок заражали тлею із змішаної популяції в кількості біля 25 особин. Паростки бавовни заражали бавовняною тлею, а паростки сорго заражали злаковою тлею. Вибрані сполуки формули (1) наносили на поверхню ґрунту в такому розбавленні, яке давало еквівалент концентрації в ґрунті в 10ч.млн<sup>-1</sup> по масі. Підрахунок числа тлі проводили через 5 днів після обробки. Число тлі на оброблених рослинах, порівнювали з числом тлі на необроблених контрольних рослинах.

#### Тест приманки контактної дії для кімнатних мух (*Musca domestica*)

Біля 25 особин дорослих особин кімнатної мухи у віці від чотирьох до шести днів анестезували і вміщували в сажалку з розчином цукру, що служить приманкою у воді, що містить сполуки. Концентрація вибраної сполуки формули (1) в розчині-приманці становила 100ч.млн<sup>-1</sup>. Через 24 години мухи, у яких не спостерігалось рушення при їх стимуляції, вважалися загиблими.

#### Тест контактної дії на листі відносно виду *A. Gossypii*

Заражені тлею сіянці бавовни вміщували на поворотне коло, що обертається і обприскували до надлишку препарату складом, що містить 100ч.млн<sup>-1</sup> сполуки формули (1). Оброблені рослини, заражені *A. gossypii*, витримували протягом трьох днів після обробки, після чого робили підрахунок загиблих особин тлі.

Сполуки 1-11 згідно з даним винаходом виявляли активність проти *A. gossypii* і *Schizaphis graminum* в концентрації 10ч.млн<sup>-1</sup> у вищезгаданому тесті системної дії; проти *Musca domestica* в концентрації 100ч.млн<sup>-1</sup> у вищезгаданому тесті приманки контактної дії; і проти *Aphis gossypii* в концентрації 100ч.млн<sup>-1</sup> у вищезгаданому тесті контактної дії на листі.

У даному винаході запропонований спосіб системної боротьби з членистоногими на дільницях поразки, особливо з деякими комахами або кліщами, які харчуються частинами рослин, розташованими над ґрунтом.

Боротьбу з такими ушкоджуючими листя шкідниками можна вести безпосереднім нанесенням на листя або нанесенням, наприклад, спреєм на ґрунт або внесенням гранул на коріння або сім'я рослин з подальшим системним перенесенням на розташовані над землею частини рослин. Така системна активність включає боротьбу з комахами, які знаходяться не тільки в місці нанесення, але і на видалених частинах рослини, наприклад, за рахунок перенесення з одного боку листа на інший або з обробленого листа на необроблений лист. Приклади класів комах-шкідників, з якими можна системно боротися за допомогою сполук даного винаходу, включають загін Homoptera (що проколюють-смокчуть), загін Hemiptera і загін Thysanoptera. Даний винахід особливо підходить для боротьби з тлею і трипсами.

Як впливає з попереднього пестицидного використання, в даному винаході запропоновані пестицидно активні сполуки і способи використання вказаних сполук для боротьби з рядом видів комах, який включає: членистоногих, особливо комах або кліщів; рослинні нематоди; або гельмінти або найпростіші шкідники. Сполуки формули (1) або їх пестицидно прийнятні солі вигідно використати для практичних цілей, наприклад, в сільському господарстві або садівництві, в лісоводстві, ветеринарії або тваринництві, або для цілей охорони здоров'я. Тут і далі в тих випадках, коли використовують термін "сполуки формули (1)" цей термін охоплює сполуки формули (1) і їх пестицидно прийнятні солі. Термін "сполуки формули (1)" охоплює сполуки формули (1) і його пестицидно прийнятну сіль.

Тому даний винахід пропонує спосіб боротьби з шкідниками на ділянці поразки, яка включає обробку цього місця (наприклад, шляхом нанесення або введення) ефективної кількості сполуки формули (1) або її пестицидно прийнятної солі, де групи замісників визначені вище. Місце нанесення включає, наприклад, самих шкідників або місце (рослина, тварина, поле, будова, будинок з прилеглою ділянкою, ліс, оранжерею, водоймище, ґрунт, рослинний або тваринний продукт або т.п.), де ці шкідники знаходяться або харчуються.

Сполуки даного винаходу можна, крім того, використати для боротьби з ґрунтовими комахами, такими як блішка довговуса, терміти (особливо для захисту будов), кореневі личинки, дротяники, кореневі довгоносики, точильники, овки, коренева тля або личинки. Їх можна також використати для забезпечення активності проти рослинних патогенних нематод, таких як голові, цистові, дагерні, в місцях пошкодження, стеблові або цибулинні нематоди, або проти кліщів. Для боротьби з ґрунтовими шкідниками, наприклад, з блішкою довговусою, сполуки зручно наносити або вносити в ефективній кількості в ґрунт, в якому посаджені або будуть посаджені рослини, або на сім'я або коріння зростаючих рослин.

У області охорони здоров'я ці сполуки особливо корисні для боротьби з багатьма комахами, особливо гнотовими мухами або іншими шкідниками заgonу двокрилих, такими як домашні мухи, жигалка осіння, львинки, жигалка коров'яча, оленячий сліпень, овід кінський, дрібні двокрилі комах, мокриці, падальна муха або москити.

Сполуки даного винаходу можна використати в наступних застосуваннях і для боротьби з наступними шкідниками, включаючи членистоногих, особливо комах і кліщів, нематоди або гельмінти, або найпростіші шкідники.

Для захисту продуктів, що зберігаються, наприклад, злакових, включаючи зерно або муку, земляні горіхи, продукти тваринництва, лісоматеріали або домашній скарб, наприклад, килими і текстиль, сполуки даного винаходу можна використати проти нападу членистоногих, особливо жуків, включаючи довгоносиків, моль і кліщів, наприклад, *Ephesia* spp. (борошняна міль), *Antrenus* spp. (антренус), *Tribolius* spp. (хрущик борошняний), *Sitophilus* spp. (зерновий довгоносик) або *Acarus* spp. (кліщі).

Для боротьби з тарганами, мурашками або термітами або аналогічними членистоногими шкідниками в заражених житлових або промислових приміщеннях, або для боротьби з личинками москитів у водоймищах, колодязях, резервуарах або іншого типу стоячій або проточній воді.

Для обробки фундаментів, будов або ґрунту для запобігання нападу на будови термітів, наприклад, *Reticulitermes* spp., *Heterotermes* spp., *Coptotermes* spp.

У сільському господарстві проти дорослих особин, личинок і яєць Lepidoptera (метеликів і молю), наприклад, *Heiothis* spp., таких як *Heiothis virescens* (совка), *Heiothis amigera* і *Heiothis rea*. Проти дорослих особин або личинок Coleoptera (жуки), наприклад, *Anthonomus* spp., наприклад, *grandis* (довгоносик бавовняний), *Leptinotarsa decemlineata* (колорадський жук), *Diabrotica* spp. (блішка довговуса). Проти Heteroptera (Hemiptera and Homoptera), наприклад, *Psylla* spp., *Bemisia* spp., *Trialeurodes* S3pp., *Aphis* spp., *Myzus* spp., *Megoura viciae*, *Phyloxera* spp., *Nephotettix* spp. (rice leaf коники), *Nilaparvata* spp.

Проти Diptera, наприклад, *Musca* spp., проти Thysanoptera, таких як *Thrips tabaci*. Проти Orthoptera, таких як *Locusta* and *Schistocerca* spp., (сарана і цвіркуни), наприклад, *Gryllus* spp., і *Acheta* spp., наприклад, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Locusta migratoria migratorioides* і *Schistocerca gregaria*. Проти Collembola, наприклад, *Periplaneta* spp. і *Blattella* spp (таргани).

Проти членистоногих, що представляють значення для сільського господарства, таких як Asari (кліщі), наприклад, *Tetranychus* spp., і *Panonychus* spp.

Проти нематод, які ушкоджують рослини і дерева і представляють небезпеку для сільського господарства, лісництва або садівництва або безпосередньо, або розповсюджуючи бактерійні, вірусні, мікоплазменні або фунгіцидні захворювання рослин. Наприклад, бульбичкові нематоди, такі як *Meloidogyne* spp. (наприклад, *M. incognita*).

У області ветеринарії або тваринництва або охорони здоров'я проти членистоногих, гельмінтів або найпростіших, які паразитують всередині або на поверхні організмів хребетних, особливо теплокровних хребетних, наприклад, домашніх тварин, наприклад, великої рогатої худоби, овець, кіз, коней, свиней, птахів, собак або кішок, наприклад, *Acarina*, включаючи кліщів (наприклад, *Ixodes* spp., *Boophilus* spp., *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus* spp., наприклад, *Rhipicephalus appendiculatus* *Ornithodoros* spp., (наприклад, *Ornithodoros moubata*) і кліщів (наприклад, *Damalinia* spp.); Diptera (наприклад, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Musca* spp., *Hypodermia* spp.); Hemiptera; Dictyoptera (наприклад, *Periplaneta* spp., *Blattella* spp.); Hymenoptera; наприклад, проти інфекцій шлунково-кишкового тракту, що викликаються паразитуючими нематодними черв'яками, наприклад, членами сімейства *Trichostrongylidae*; для боротьби і для лікування протозоальних



захворювань, що викликаються, наприклад, *Eimeria* spp., наприклад, *Trypanosoma crnzi*, *Leishmania* spp., *Plasmodium* spp., *Babesia* spp., *Trichomonadidae* spp., *Toxoplasma* spp. і *Theileria* spp.

При практичному використанні для боротьби з членистоногими, особливо комахами або кліщами, або нематодами - шкідниками рослин, спосіб, наприклад, включає нанесення на рослини або на середовище, де вони виростають, ефективної кількості сполуки даного винаходу. При такому способі активну сполуку зазвичай наносять на місце, де необхідно боротися із зараженням членистоногими або нематодами, в ефективній кількості в інтервалі від біля 5г до біля 1кг активної сполуки на гектар ділянки, що обробляється. У ідеальних умовах в залежності від підлягаючого знищенню шкідника, більш низькі дози можуть забезпечити відповідний захист. З іншого боку, несприятливі погодні умови, стійкість шкідників або інші фактори можуть зажадати більш високих доз активного інгредієнта. Оптимальна кількість зазвичай залежить від ряду факторів, наприклад, від типу підлягаючого знищенню шкідника, від типу або стадії розвитку інфікованих рослин, відстані між рядами, а також від способу нанесення. Більш переважно, щоб ефективна кількість активної сполуки була в інтервалі від біля 50г/га до біля 400г/га.

Якщо шкідник виводиться в землі, активну сполуку (зазвичай в складі композиції) розподіляють рівномірно по поверхні, яку необхідно обробити (тобто, наприклад, розпилюють по всій поверхні або обробляють смугами) будь-яким зручним способом, і наносять в дозах від біля 5г до біля 1кг аі/га (аі=активний інгредієнт), переважно від біля 50 до біля 250г аі/га. При внесенні у вигляді замочення коріння або краплинним зрошуванням рослин рідкий розчин або суспензія містить від біля 0,075 до біля 1000мг аі/л, переважно від біля 25 до біля 200мг аі/л. Нанесення можна здійснити, при бажанні, на всю поверхню поля або ділянки, де вирощують яку-небудь культуру, або в безпосередній близькості до сім'я або рослин, які потребують захисту. Активний компонент можна змити в ґрунт, обприскуючи всю поверхню водою, або можна залишити до природної дії дощу. У час або після нанесення сполуки в композиції можна, при бажанні, розподілити механічно в ґрунті, наприклад, при обробці плугом, при дискуваннях, або використовуючи ланцюговий шлейф. Внесення можна здійснити до посадки, під час посадки, після посадки, але до появи паростків, або після появи паростків.

Сполуки даного винаходу і тут запропоновані способи боротьби з шкідниками представляють особливу цінність у разі захисту полів, кормових рослин, плантацій, теплиць, оранжерей або виноградників, декоративних рослин, посадок дерев або дерев в лісі, наприклад: злакових (таких як пшениця або рис), бавовни, овочевих рослин (таких як перець), польових культур (таких як цукровий буряк, соя або олійний рапс), лугів або посівів кормових рослин (таких як кукурудза або сорго), садів і гаїв (таких як кісточкові або сім'ячкові або цитрусові), декоративних рослин, квітів або овочів або чагарників під склом або в садах і парках, або лісових дерев (як листопадних так і вічнозелених) в лісі, в посадках або в розплідниках.

Вони також представляють цінність для захисту лісоматеріалів (стоячих, упалих, оброблених, що зберігаються або в спорудах) від нападу, наприклад, пилильщика, жуків або термітів.

Вони знаходять застосування для захисту продуктів, що зберігаються, таких як зерно, фрукти, горіхи, спеції або тютюн, або цілого, або подрібнених, або перетворених в продукти, від нападу молі, жуків, кліщів або довгоносіка амбарного. Захищені виявляються також продукти тваринництва, такі як шкіра, волосся, вовна або пір'я в природному або переробленому вигляді (наприклад, у вигляді килимів і текстилю) від нападу молі або жуків, а також м'яса, що зберігається, риби або зерна від нападу жуків, кліщів або мух.

Крім того, сполуки даного винаходу і способи його використання мають особливу цінність для боротьби з членистоногими, гельмінтами або найпростішими, які вражають, або розповсюджують, або є носіями захворювань домашніх тварин, наприклад, тих, які вже були згадані, і більш конкретно, для боротьби з кліщами, клещиками, вошами, блохами, дрібними двокрилими комахами або кусаючими, докучливими або *myiasis* мухами. Сполуки даного винаходу особливо корисні для боротьби з членистоногими, гельмінтами або найпростішими, які мешкають в господарях - домашніх тваринах, або які харчуються всередині організму або на шкірі, або смочуть кров тварин, причому для цієї мети їх можна вводити перорально, парентерально, через шкіру або поверхово.

Крім того, сполуки даного винаходу можуть бути корисні для боротьби з кокцидіозом, захворюванням, яке викликається зараженням найпростішими паразитами роду *Eimeria*. Він є важливою потенційною причиною економічних втрат при розведенні домашніх тварин і птахів, особливо тих, які вирощують або витримують в інтенсивних умовах. Наприклад, може бути уражена велика рогата худоба, вівці, свині або кролики, але захворювання особливо небезпечне для домашнього птаха, особливо для курчат. Введення невеликої кількості сполуки даного винаходу, переважно в поєднанні з кормом, ефективно запобігає або значно знижує можливість виникнення кокцидіозу. Ці сполуки ефективні як проти слипокишкової форми, так і проти кишкових форм. Крім того, сполуки даного винаходу можуть також надавати інгібуючу дію на ооцити, значно зменшуючи їх кількість і споруляцію. Захворювання домашнього птаха зазвичай розповсюджуються птахами, які склювають інфекційні організми в посліді, в смітті, на смітті, на землі, в кормі або питній воді. Захворювання проявляється кровотечею, накопиченням крові в апендиксі, появі крові в екскрементах, слабкості і порушенні травлення. Захворювання часто закінчується загибеллю тварини, але птах, який вижив після серйозної інфекції, істотно втрачає в ринковій ціні внаслідок інфекції.

Композиції, які далі описані для нанесення на зростаючі культури або внесення в ділянки, де вирощують сільськогосподарські культури, або для дражирування сім'я, взагалі можна в іншому варіанті використати для поверхневого нанесення на тварин або для захисту продуктів, що зберігаються, домашнього начиння, маєтків або ділянок навколишнього середовища. Відповідні кошти нанесення сполук даного винаходу включають:

- для зростаючих культур - призначені для обробки листя аерозолі, дуєти, гранули, тумани або піни, або у вигляді суспензії тонко подрібнених або інкапсульованих композицій у вигляді ґрунтової або кореневої обробки рідкими полівами, дуєтами, гранулами, димами або пінами; на сім'я рослин шляхом дражирування сім'я рідкими суспензіями або дуєтами;

- на тваринах, заражених: або схильних до зараження членистоногими, гельмінтами або найпростішими, парентеральним, пероральним введенням або поверхневим нанесенням композиції, в якій активний інгредієнт

демонструє негайну і/або пролонговану дію протягом деякого проміжку часу проти членистоногих, гельмінтів або найпростіших, наприклад, шляхом включення в корм або у відповідні фармацевтичні композиції, що засвоюються при пероральному введенні, в їстівні приманки, солонці, харчові добавки, наливні композиції, спреї, ванни, душі, промивання, обприскування, дуети, мазі, шампуні, креми, віскоподібні мазі або натільні системи самообработки;

- для навколишнього середовища взагалі або для конкретних місць, де шкідники можуть переховуватися, включаючи продукти, що зберігаються, пиломатеріали, домашні запаси або житлові або промислові приміщення, у вигляді спреїв, туманів, дуетів, обкурювань, віскоподібних мазей, лаків, гранул або приманок, або у вигляді крапельниць для водоймищ, колодязів, резервуарів або іншої проточної або стоячої води;

- для домашніх тварин в кормі для боротьби з личинками мух, що годуються в їх фекаліях.

На практиці сполуки даного винаходу частіше за все становлять частини композиції. Ці композиції можна використати для боротьби з: членистоногими, особливо комахами або кліщами; нематодами; або гельмінтами або найпростішими шкідниками. Композиції можуть бути будь-якого типу, відомого фахівцям, для застосування проти потрібного шкідника в будь-якому приміщенні, як всередині, так і поза ним, або шляхом внутрішнього або зовнішнього введення хребетним. Ці композиції містять, принаймні, одну сполуку формули (1) або її пестицидно прийнятну сіль, таку, як описано раніше, як активний інгредієнт в комбінації або в поєднанні з одним або більш з інших сумісних компонентів, якими є, наприклад, тверді або рідкі носії або розбавителі, ад'юванти, поверхово активні агенти або тому подібне, відповідні для передбачуваного застосування, і які прийнятні для застосування в сільському господарстві і медицині. Ці композиції, які можна отримати будь-яким відомим фахівцям способом, також становлять частину даного винаходу.

Ці композиції можуть також містити інші типи інгредієнтів, такі як захисні колоїди, адгезиви, загусники, тиксотропні агенти, агенти що посилюють проникність, масла для спреїв (особливо для акарицидного застосування), стабілізатори, консерванти (особливо консерванти проти плісняви), секвеструючі агенти або тому подібні, також як інші відомі інгредієнти, що володіють пестицидними властивостями (зокрема, інсектицид ними, митицидними, нематоцидними або фунгіцидними) або, що володіють властивостями регулювання зростання рослин. У більш загальному формулюванні сполуки, що використовуються в даному винаході, можуть бути об'єднані з всіма твердими або рідкими добавками, відповідними звичайним способом приготування композицій.

Композиції, придатні для використання в сільському господарстві, садівництві і т.п., включають композиції, придатні для використання в якості, наприклад, спреїв, дуетів, гранул, туманів, пін, емульсій або т.п.

Дози сполук, що ефективно застосовуються, що використовуються в даному винаході, можуть мінятися в широких межах, зокрема в залежності від природи шкідника, що підлягає знищенню, або від міри зараженості, наприклад, сільськогосподарських культур, цими шкідниками. Зазвичай композиції даного винаходу містять від біля 0,05 до біля 95% (по вазі) одного або більш з активних інгредієнтів даного винаходу, від біля 1 до біля 95% одного або більш з твердих або рідких носіїв і, необов'язково, від біля 0,1 до біля 50% одного або більш з інших сумісних компонентів, таких як поверхово активні агенти або т.п.

У тексті, що розглядається, термін "носій" означає органічний або неорганічний інгредієнт, природний або синтетичний, з яким об'єднують активний інгредієнт для полегшення його нанесення, наприклад, на рослини, сім'я або на ґрунт. Тому такий носій звичайно буває інертним, і він повинен бути прийнятним (наприклад, агрономічно прийнятним, особливо для обробки рослин).

Носії можуть бути твердими, наприклад, глинами, природними або синтетичними силікатами, двоокисом кремнію, смолами, воском, твердими добривами (наприклад, амонійними солями), подрібненими природними мінералами, такими як каоліни, глини, тальк, крейда, кварц, аттапульгіт, монтмориллоніт, бентоніт або діатомова земля, або подрібненими синтетичними мінералами, такими як двоокис кремнію, оксид алюмінію або силікати, особливо силікати алюмінію або магнію. Як тверді носії для гранул відповідними є: подрібнені або фракційні гірські породи, такі як кальцит, мармур, пемза, сепіоліт і доломіт; синтетичні гранули неорганічної або органічної муки, гранули органічних матеріалів, таких як ошурки, кокосове лушпиння, кукурудзяні качани, кукурудзяне лушпиння або стебла тютюну; кизельгур, трикальційфосфат, порошкоподібна кірка або абсорбентна сажа; водорозчинні полімери, смоли, віск; або тверді добрива. Такі тверді композиції можуть при бажанні містити один або більш з сумісних змочувальних, диспергуючих, емульгуючих або забарвлюючих агентів, які, у випадку, якщо вони є твердими, можуть також служити розбавниками.

Носії можуть бути також рідкими, наприклад, водою, спиртами, особливо бутанолом або гліколем, а також їх простим або складним ефіром, особливо ацетатом метилгліколю; кетон, особливо ацетоном, циклогексаноном, метилетилкетоном, метилізобутилкетоном або ізофороном; нафтовими фракціями, такими як парафінові або ароматичні вуглеводні, особливо ксилоли або алкілнафталіни; мінеральними або рослинними маслами; аліфатичними хлорованими вуглеводнями, особливо трихлоретаном або метилхлоридом; ароматичними хлорованими вуглеводнями, особливо хлорбензолами; водорозчинними або сильно полярними розчинниками, такими як диметилформамід, диметилсульфоксид або N-метилпіролідон; скиженими газами; або т.п., або їх сумішами.

Поверхово активний агент може бути емульгуючим агентом, диспергуючим агентом або змочувальним агентом іонного або неіонного типу, або представляти суміш таких поверхово активних агентів. Серед них можливі, наприклад, солі поліакрилових кислот, солі лігносульфонових кислот, солі фенілсульфонові або нафталінсульфонові кислот, поліконденсати етиленоксиду з жирними спиртами або жирними кислотами, або жирним складним ефіром або жирними амінами, заміщеними фенолами (особливо алкілфенолами або арилфенолами), солі складних ефірів сульфоянтарної кислоти, похідних таурину (зокрема, алкілтаурати), складний фосфорний ефір спиртів або поліконденсатів етиленоксиду з фенолами, складного ефіру жирних кислот з поліолатами, або сульфатні, сульфонатні або фосфатні функціональні похідні вищезгаданих сполук. Наявність, принаймні, одного поверхово активного агента зазвичай істотно, якщо активний інгредієнт і/або інертний носій лише злегка розчинні у воді, або нерозчинні у воді, а носієм цієї композиції для нанесення є вода.

Сполуки даного винаходу можуть далі містити інші добавки, такі як адгезиви і барвники. У цих композиціях можна використати такі адгезиви, як карбоксиметилцеллюлоза, або природні або синтетичні полімери в формі порошків, гранул або гратів, такі як гуміарабік, полівініловий спирт або полівінілацетат, природні фосфоліпіди, такі як цефаліни або лецитини, або синтетичні фосфоліпіди. Можна використати барвники, такі як неорганічні пігменти, наприклад, оксиди заліза, оксиди титану або пруський блакитний; органічні барвники, такі як алізаріновий барвник, азобарвник або металфталоціанінові барвники; або поживні мікроелементи, такі як солі заліза, марганцю, бору, міді, кобальту, молібдену або цинку.

Композиції, що містять сполуки формули (1) або їх пестицидно прийнятні солі, які можна використати для боротьби з членистоногими, нематодами рослин, гельмінтами або найпростішими шкідниками, можуть також містити синергісти (наприклад, піперонілбутоксид або сезамекс), стабілізатори, інші інсектициди, акарициди, рослинні нематодциди, агенти для боротьби з гельмінтами або кокцидіозом, фунгіциди (для застосування в сільському господарстві або ветеринарії, наприклад, беноміл і іпродіон), бактерициди, аттрактанти або репеленти або феромони для членистоногих або хребетних, дезодоранти, смакові агенти, барвники або допоміжні терапевтичні агенти, наприклад, мікроелементи. Такі композиції можуть бути створені для підвищення ефективності, стійкості, безпеки, можливості поглинання там, де це потрібно, для розширення спектра шкідників, з якими можна боротися, або для придання композиції можливості здійснення інших корисних функцій відносно тих же тварин або діляниць, що підлягають обробці.

Приклади інших пестицидно активних сполук, які можуть бути включені в композиції або використані разом з композиціями даного винаходу, є: ацефат, хлорпірифос, деметон-5-метил, дисульфотон, етопрофос, фенітротіон, фенаміфос, фонофос, ізазофос, ізофенфос, малатіон, монокротофос, паратіон, форат, фозалон, піриміфос-метил, тербуфос, триазофос, цифлутрін, циперметрін, дельтаметрін, фенпропатрін, фенвалерат, перметрін, тефлутрін, альдикарб, карбосульфат, метоміл, оксаміл, піримікарб, бендіокарб, тефлубензурон, дикофол, ендосульфат, ліндан, бензоксимат, картап, цигексатин, тетрадифон, авермектини, івермектини, мілбеміцини, тіофанат, трихлорфон, дихлорвос, діаверідин або диметриадозол.

Для використання в сільському господарстві сполуки формули (1) або їх пестицидно прийнятні солі зазвичай бувають в формі різних твердих або рідких композицій.

Тверді форми композицій, які можна використати, є дуетами (із вмістом сполуки формули (1) або її пестицидно прийнятною солі, в інтервалі аж до 80%), змочуваними порошками або гранулами (включаючи воднодиспергуємі гранули), зокрема такі, які отримують екструзією, пресуванням, просоченням носія гранул або гранулюванням, виходячи з порошку (вміст сполуки формули (1) або її пестицидно прийнятною солі в таких змочуваних порошках або гранулах складає від біля 0,5 до біля 80%). Тверді гомогенні або гетерогенні композиції, що містять одну або більш із сполук формули (1) або їх пестицидно прийнятних солей, наприклад, гранули, таблетки або капсули, можна використати для обробки проточної або стоячої води протягом деякого часу. Аналогічного ефекту можна добитися, використовуючи безперервну або порційну подачу воднодиспергуємих концентратів, як тут вказано. Рідкі композиції, наприклад, включають водні або неводні розчини або суспензії (такі як емульгуємі концентрати, емульсії, текучі склади, дисперсії або розчини) або аерозолі. Рідкі композиції включають також, зокрема, емульгуємі концентрати, дисперсії, емульсії, текучі склади, аерозолі, змочувані порошки (або порошки для спреїв), сухі продукти, що пересипаються або пасти, як форми композицій, які є рідкими або призначені для утворення рідких композицій, для нанесення, наприклад, у вигляді водних спреїв (включаючи малі і ультра-малі об'єми) або у вигляді туманів або аерозолів.

Рідкі композиції, наприклад, в формі емульгуємих або розчинних концентратів, частіше за все включають від біля 5 до біля 80 ваг.% активного інгредієнта, хоч емульсії або розчини, готові для застосування, містять в їх випадку від біля 0,01 до біля 20% активного інгредієнта. Крім розчинника емульгуємі або розчинні концентрати можуть містити при необхідності від біля 2 до біля 50% відповідних добавок, таких як стабілізатори, поверхово активні агенти, агенти, що посилюють проникність, інгібітори корозії, барвники або адгезиви. Емульсії будь-якої потрібної концентрації, які особливо підходять для нанесення, наприклад, на рослини, можна отримати з цих концентратів, розбавляючи їх водою. Ці композиції включені в об'єм композицій, які можна використати в способі даного винаходу. Емульсії можуть бути типу вода-в-маслі або масло-в-воді, і вони можуть мати густу консистенцію.

Рідкі композиції даного винаходу можливо, крім звичайного сільськогосподарського застосування, використані, наприклад, для обробки субстратів або діляниць, заражених, або таких, які можуть бути заражені членистоногими (або іншими шкідниками, яких можна знищити за допомогою сполук даного винаходу), включаючи будови, зовнішні або внутрішні сховища або технологічні ділянки, контейнери або обладнання, або стоячу або проточну воду.

Всі ці водні дисперсії або емульсії або суміші, що розпилюються, можна наносити, наприклад, на культурні рослини, будь-яким відповідним способом, головним чином, розпилюючи в дозах, які зазвичай складають від біля 100 до біля 1200 л суміші, що розпилюється на гектар, але можуть бути вище або нижче (наприклад, малі або ультра-малі об'єми), в залежності від необхідності або техніки, що використовується. Сполуки або композиції у відповідності з даним винаходом зручно наносити на вегетативні частини і, зокрема, на коріння або листя; на яких знаходяться підлягають знищенню шкідники. Іншим способом нанесення композицій або сполук відповідно до даного винаходу є нанесення шляхом хімізації, простіше кажучи, шляхом додання композиції, що містить активний інгредієнт, у воду іригаційних споруд. Таке зрошування можна здійснити за допомогою розбризкування для пестицидів, що знаходяться на листі, або це може бути наземне зрошування для ґрунту або для системних пестицидів.

Концентровані суспензії, які можна наносити розбризкуванням, готують таким чином, щоб отримати відповідний рідкий продукт, який не осідає (тонке подрібнення) і звичайно містить від біля 10 до біля 75 ваг.% активного інгредієнта, від біля 0,5 до біля 30% поверхово активного агента, від біля 0,1 до біля 10% тиксотропних агентів, від біля 0 до біля 30% відповідних добавок, таких як противспінючі агенти, інгібітори корозії, стабілізатори, агенти поліпшуючі проникність, адгезиви і, як носій, воду або органічну рідину, в якій активний інгредієнт слабозрозчинний або нерозчинний. Деякі органічні тверді речовини або неорганічні солі

можна розчинити в носії для запобігання осіданню або використати як антифризи для води.

Змочувані порошки (або порошки для розпилення) звичайно приготують таким чином, щоб вони містили від біля 10 до біля 80ваг.% активного інгредієнта, від біля 20 до біля 90% твердого носія, від біля 0 до біля 5% змочувального агента, від біля 3 до біля 10% диспергуючого агента і, при необхідності, від біля 0 до біля 80% одного або більше із стабілізаторів і/або інших добавок, таких як агенти що посилюють проникність, адгезиви, агенти, перешкоджаючі утворенню грудок, барвники або т.п. Для отримання таких змочуваних порошків активний інгредієнт (інгредієнти) ретельно змішують у відповідному змішувачі з додатковими речовинами, якими може бути просочений пористий наповнювач, і подрібнюють, використовуючи млин або інший відповідний подрібнювач. У результаті отримують змочувані порошки, змочування і суспендуємість яких є важливою властивістю. Їх можна суспендувати у воді для отримання будь-якої потрібної концентрації, і цю суспензію можна з великим успіхом використати, зокрема, для нанесення на листя рослин.

"Диспергуємі у воді гранули (WG)" (гранули, які легко диспергуються у воді) мають склади, які практично близькі до складів змочуваних порошків. Їх можна отримати внаслідок гранулювання або приготування, як указано для змочуваних порошків, або вологим способом (здійснюючи контакт тонко подрібненого активного інгредієнта з інертним наповнювачем або невеликою кількістю води, наприклад, від 1 до 20ваг.%, або з водним розчином диспергуючого агента або зв'язуючого, з подальшою сушкою і просіюванням), або сухим способом (здійснюючи пресування з подальшим подрібненням і просіюванням).

Дози і концентрації отриманих композицій можуть мінятися в залежності від способу нанесення або характеру композиції, або її використання. Взагалі кажучи, композиції для нанесення для боротьби з членистоногими, рослинними нематодами, гельмінтами або найпростішими шкідниками звичайно містять від біля 0,00001% до біля 95%, більш переважно від біля 0,0005% до біля 50ваг.% одного або більш із сполук формули (1) або їх пестицидно прийнятних солей, або всіх активних інгредієнтів (тобто сполуки формули (1) або його пестицидно прийнятної солі, разом з: іншими речовинами токсичними для членистоногих або рослинних нематод, агентами проти гельмінтів і кокцидіозу, синергістами, мікроелементами або стабілізаторами). Композиції, що реально використовуються і дози їх внесення потрібно вибирати для досягнення бажаного ефекту (ефектів) фермеру, твариннику, лікареві або ветеринару, оператору по боротьбі з шкідниками або іншим фахівцем.

Тверді або рідкі композиції для поверхневого нанесення на тварин, лісоматеріали, що зберігаються, продукти або хатнє начиння, звичайно містять від біля 0,00005% до біля 90%, особливо від біля 0,001% до біля 10% по вазі однієї або більш із сполук формули (1) або його пестицидно прийнятних солей. Для введення тваринам або перорально, або парентерально, включаючи введення через шкіру, тверді або рідкі композиції звичайно містять від біля 0,1% до біля 90ваг.% одного або більш із сполук формули (1) або їх пестицидно прийнятних солей. Лікарські харчові добавки звичайно містять від біля 0,001% до біля 3ваг.% однієї або більше із сполук формули (1) або їх пестицидно прийнятні солі. Концентрати або добавки для змішування з кормом звичайно містять від біля 5% до біля 90%, переважно від біля 5% до біля 50ваг.% однієї або більш із сполук формули (1) або їх пестицидно прийнятних солей. Мінеральні солі-солонці звичайно містять від біля 0,1% до біля 10ваг.% однієї або більш із сполук формули (1) або їх пестицидно прийнятних солей.

Дуети або рідкі композиції для нанесення на худобу, товари, приміщення або зовнішні дільниці можуть містити від біля 0,0001% до біля 15%, особливо від біля 0,005% до біля 2ваг.%, однієї або більш із сполук формули (1) або їх пестицидно прийнятних солей. Відповідні концентрації в оброблених водах складають від біля 0,0001част. на млн. до біля 20част. на млн., особливо від біля 0,001част. на млн. до біля 5,0част. на млн., однієї або більш із сполук формули (1) або їх пестицидно прийнятних солей, і можуть

Торгова марка	Хімічний опис
Ethylan BCP	конденсат нонілфенолетиленоксида
Soprophor BSU	конденсат тристирилфенолетиленоксида
Arylan CA бензолсульфонат у	70% вага/об'єм розчин кальційдодецил-
Solvesso 150	легкий C <sub>10</sub> ароматичний розчинник
Arylan S	натрійдодецилбензолсульфонат
Darvan No2	натрійлігносульфонат
Celite PF	синтетичний носій силікат магнію
Soprophon T36	натрієві солі полікарбонових кислот
Rhodigrei 23	полісахаридксантангам
Benton 38	органічна похідна магніймонтморилоніту
Aerosil	ультраподрібнений двоокис кремнію

Приклад 2А

Приготують водорозчинний концентрат наступного складу:

Активний інгредієнт	7%
Ethylan BCP	10%

Т-метилпіролідон 83%

До розчину Ethylan BCP, розчиненого в частині N-метилпіролідону, додають активний інгредієнт при нагріванні і перемішуванні до розчинення. Об'єм отриманого розчину доводять до потрібного розчинником, що залишився.

Приклад 2B

Приготовляють емульгуємий концентрат (ЕС) наступного складу:

Активний інгредієнт	25% (Макс)
Soprophor BSU	10%
Arylan CA	5%
N-метилпіролідон	50%
Solvesso 150	10%

Перші три компоненти розчиняють в N-метилпіролідоні і потім до цього додають Solvesso 150 до кінцевого об'єму.

Приклад 2C

Приготовляють змочуваний порошок наступного складу:

Активний інгредієнт	40%
Arylan S	2%
Darvan No2	5%
Celite PF	53%

Всі інгредієнти змішують і подрібнюють в молотковому млині в порошок з розміром часток менше за 50мк.

Приклад 2D

Приготовляють водну текучу композицію наступного складу:

Активний інгредієнт	40,00%
Ethylan BCP	1,00%
Soprophon T36	0,20%
Етиленгліколь	5%
Rhodigel 23	0,15%
Вода	53,65%

Всі інгредієнти ретельно змішують і подрібнюють в кульовому млині до середнього розміру часток менше за 3мк.

Приклад 2E

Приготовляють емульгуму суспензію наступного складу:

Активний інгредієнт	30,0%
Ethylan BCP	10,0%
Benton 38	0,5%
Solvesso 150	59,5%

Всі інгредієнти ретельно змішують і подрібнюють у кульовому млині до середнього розміру часток менше за 3мк.

Приклад 2F

Готують диспергуми у воді гранули наступного складу:

Активний інгредієнт	30%
Darvan No2	15%
Arylan S	8%
Celite PF	47%

Всі інгредієнти змішують, тонко подрібнюють в рідинному млині (fluid-energy mill), а потім гранують в роторному грануляторі, розпилюючи з водою (аж до 10%). Отримані гранули сушать в сушарці із зрідженим шаром для видалення надлишку води.

Приклад 2G

Приготовляють порошок для запилювання наступного складу:

Активний інгредієнт	від 1 до 10%
Ультраподрібнений порошок	від 99 до 90%

Інгредієнти ретельно змішують і потім подрібнюють при необхідності до отримання тонкої пудри. Цю пудру можна наносити на ділянку, заражену членистоногими, наприклад, сміттєве звалище, сховище продуктів або хатнє начиння, або на тваринах, заражених або схильних до ризику зараження членистоногими, для боротьби з членистоногими шляхом перорального поглинання. Відповідні кошти для нанесення порошку для запилювання місця, зараженого членистоногими, включають механічні обпилювачі, ручні струшувачі або пристосування для самообробки, що застосовуються для худоби.

Приклад 2H

Приготовляють їстівну приманку наступного складу: Активний інгредієнт від 0,1 до 1,0%

Пшенична мука	80%
М'яса	від 19,9 до 19%

Всі інгредієнти ретельно змішують і формують в приманки потрібної форми, їстівні приманки можна розмістити в різних місцях, в житлових або промислових приміщеннях, наприклад, в кухнях, лікарнях або сховищах, або поза приміщеннями, зараженими членистоногими, наприклад, мурашками, сараной, тарганами або мухами для боротьби з членистоногими шляхом перорального поглинання.

Приклад 2I

Готують розчин наступного складу:

Активний інгредієнт	15%
Диметилсульфоксид	85%

Активний інгредієнт розчиняють в диметилсульфоксиді при перемішуванні або при нагріванні у разі необхідності. Цей розчин можна наносити через шкіру, шляхом налиття на домашніх тварин, заражених членистоногими, або після стерилізації фільтруванням через політетрафторетиленову мембрану (розмір пір 0,22мкм), шляхом парентеральної ін'єкції, при дозі від 1,2 до 12мл розчину на 100кг ваги тіла тварини.

#### Приклад 2J

Готують змочуваний порошок наступного складу:

Активний інгредієнт	50%
Ethylan BCP	5%
Aerosil	5%
Celite PF	40%

Ethylan BCP абсорбують на Aerosil, який потім змішують з іншими інгредієнтами і подрібнюють в молотковому млині до отримання змочуваного порошку, який можна розбавляти водою до концентрації від 0,001% до 2% по вазі активної сполуки, і наносять в місце, заражене членистоногими, наприклад, личинками двокрилих або рослинними нематодами, шляхом розпилення, або на домашніх тваринах, заражених або схильних до ризику зараження членистоногими, гельмінтами або найпростішими, шляхом обприскування або занурення, або шляхом перорального введення з питною водою, для боротьби з членистоногими, гельмінтами або найпростішими.

#### Приклад 2K

Готують композицію у вигляді пілюль з уповільненим виділенням з гранул, що містять наступні компоненти в різних процентах (аналогічно тим, які описані для попередніх складів) в залежності від необхідності:

Активний інгредієнт
Агент, що забезпечує щільність
Агент, що забезпечує уповільнене виділення
Зв'язуюче

Всі ретельно перемішені інгредієнти формують у вигляді гранул, які пресують в капсули з питомою щільністю 2 або вище. Їх можна вводити перорально жуйним домашнім тваринам з тим, щоб вони затримувалися в ретикуло-румене (першому відділі шлунка) і забезпечили постійне уповільнене виділення активної сполуки протягом тривалого часу для боротьби із зараженням жуйних домашніх тварин членистоногими, гельмінтами або найпростішими.

#### Приклад 2L

Можна приготувати композиції з уповільненим вивільненням в формі гранул, таблеток, брикетів або т.п. наступного складу:

Активний інгредієнт	від 0,5 до 25%
Полівінілхлорид	від 75 до 99%
Діоктилфталат (пластифікатор)	

Всі компоненти змішують, а потім додають потрібну форму у відповідних формах шляхом екструзії розплаву або пресуванням. Ці композиції можна використати, наприклад, для додання в стоячу воду або для виготовлення нашійників або накладок на вуха для прикріплення до домашніх тварин для боротьби з шкідниками внаслідок повільного виділення.

#### Приклад 2M

Готують диспергуємі у воді гранули наступного складу:

Активний інгредієнт	85% (макс)
Полівінілпіролідон	5%
Атапульгітова глина	6%
Натрійлаурилсульфат	2%
Гліцерин	2%

Всі інгредієнти змішують у вигляді 45% суспензії з водою і здійснюють вологе подрібнення до розміру частини 4 мікрон и, потім сушать розпиленням для видалення води.

Хоч даний винахід був розкритий в різних його переважних варіантах, фахівцям повинно бути ясне, що різні модифікації, заміни, пропуски і зміни можуть бути здійснені не виходячи за рамки суті винаходу. Відповідно, потрібно вважати, що об'єм даного винаходу обмежений тільки об'ємом прикладеної формули винаходу, включаючи її еквіваленти.