



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41255 (13) C2

(51) 7 C07D273/04, A01N43/88

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПОХІДНЕ 1,3,5-ОКСАДІАЗИНУ ЧИ ЙОГО ТАУТОМЕР АБО ЙОГО СІЛЬ ТА ІНСЕКТИЦИДНИЙ ЗАСІБ, ЩО ЇХ МІСТИТЬ

(21) 93002272

(22) 14.07.1993

(24) 17.09.2001

(31) 2315/92-1

(32) 22.07.1992

(33) CH

(46) 17.09.2001, Бюл. № 8, 2001 р.

(72) Майенфіш Петер, CH, Гзелль Лауренц, CH

(73) НОВАРТИС АГ, CH

(56) EP 230863, C07D273/00, 1987.

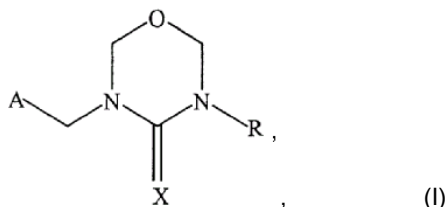
US 4465682, A01N43/88, 1984.

EP 225854, C07D273/04, 1987.

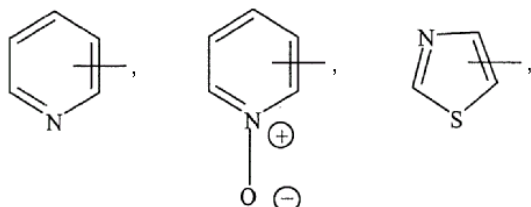
SU 659067, A01N43/88, 1979.

Chem., Ber., 1965, 98, 334

(57) 1. Производное 1,3,5-оксадиазина формулы I



в которой А представляет собой незамещенный или одно-четырекратнозамещенный гетероциклический радикал, выбранный из группы, состоящей из



где один или два заместителя А могут быть выбраны из группы, включающей галоид - С₁-С₃ алкил и один-четыре заместителя А из группы, включающей С₁-С₃ алкил и галоид;

R представляет собой водород, С₁-С₆ алкил, фенил - С₁-С₄ алкил, С₃-С₆ циклоалкил, С₂-С₆ алкенил или С₂-С₆ алкинил;

Х представляет собой N-NO₂ или N-CN, или его таутомер, в свободном виде или в виде соли для борьбы с вредителями.

2. Соединение по п. 1 формулы I, в котором А соединено через С-атом своей циклической структуры с остальной частью соединения I, или его таутомер.

3. Соединение по п. 1 формулы I, в котором R представляет собой С₁-С₆ алкил, фенил - С₁-С₄ алкил, С₃-С₆ циклоалкил, С₃-С₄ алкенил или С₃-С₄ алкинил, или его таутомер.

4. Соединение по п. 1 формулы I, в котором Х представляет собой N-NO₂ или является его таутомером.

5. Соединение по п. 3 формулы I, в котором А соединено через С-атом своей основной циклической структуры с остальной частью соединения и может быть незамещенным или одно- или двукратно замещенным заместителями, выбранными из группы, включающей галоид и С₁-С₃ алкил и является пиридил-, 1-оксидопиридилио- или тиазолил-группой, а Х представляет собой N-NO₂ или N-CN, или его таутомер.

6. Соединение по п. 5 формулы I, в котором А представляет собой 2-хлорпирид-5-ил, 2-метилпирид-5-ил, 1-оксидо-3-пиридилио-, 2-хлор-1-оксидо-5-пиридилио-, 2,3-дихлор-1-оксидо-5-пиридилио- или 2-хлортиазол-5-ил-группу, R представляет собой С₁-С₄ алкил и Х - N-NO₂.

7. Соединение по п. 6 формулы I, в котором А представляет собой 2-хлортиазол-5-ил или 2-хлорпирид-5-ил-группу, R - С₁-С₄ алкил и Х - N-NO₂.

8. Соединение по п. 6 формулы I, которое выбирается из группы, состоящей из следующих соединений:

(а) 5-(2-хлорпирид-5-илметил)-3-метил-4-нитроиминопергидро-1,3,5-оксадиазин,

(б) 3-метил-4-нитроимино-5-(1-оксидо-3-пиридилиометил)-пергидро-1,3,5-оксадиазин,

(в) 5-(2-хлор-1-оксидо-5-пиридилиометил)-3-метил-4-нитроиминопергидро-1,3,5-оксадиазин,

(г) 3-метил-5-(2-метилпирид-5-илметил)-4-нитроиминопергидро-1,3,5-оксадиазин.

9. Соединение по п. 7, представляющее собой 5-(2-хлортиазол-5-илметил)-3-метил-4-нитроиминопергидро-1,3,5-оксадиазин.

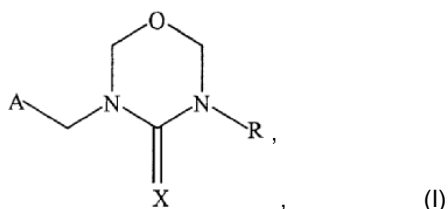
10. Инсектицидное средство, включающее активное вещество - производное оксадиазина и целе-

вые добавки, **отличающееся** тем, что в качестве производного оксадиазина оно содержит производное 1,3,5-оксадиазина формулы I по п. 1 в сво-

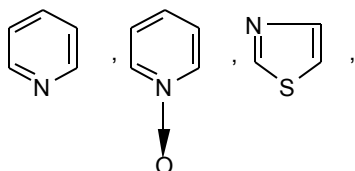
бодном виде или в виде агрохимически приемлемой соли в эффективном количестве.

Изобретение относится к новым производным 1,3,5-оксадиазина, которые могут быть использованы в качестве инсектицидного средства.

В литературе описаны некоторые оксадиазин-производные, обладающие артроподацидным действием в средствах защиты растений. Биологическое действие этих соединений распространяется на область защиты растений от вредителей, однако не является достаточно полным. Поэтому существует необходимость в разработке новых соединений, обладающих свойствами, позволяющими использовать их для борьбы с вредителями растений, особенно для борьбы с насекомыми. Эта задача решается настоящим изобретением. Настоящее изобретение относится к соединению формулы (I):



в которой А представляет собой незамещенный или одно-четырекратнозамещенный гетероциклический радикал, выбранный из группы, состоящей из



где один или два заместителя А могут быть выбраны из группы, включающей галоид-С₁-С₃алкил и один-четыре заместителя А из группы, включающей С₁-С₃алкил и галоген;

R представляет собой водород, С₁-С₆алкил, фенил-С₁-С₄алкил, С₃-С₆циклоалкил, С₂-С₆алкинил или С₂-С₆алкинил, и

Х представляет собой N-NO₂ или N-CN, или же его таутомер, в свободном виде или в виде соли.

Изобретение относится также к инсектицидному средству, содержащему активное вещество, которое представляет собой описанное выше соединение или его таутомер в свободном виде или в виде агрохимически приемлемой соли, содержащееся в эффективном количестве, наряду с целевыми добавками.

Соединения формулы I частично могут существовать в виде таутомеров. В случае, если, например, R - водород, соединения формулы I, т. е. соединения, содержащие частично 3-Н-иминопергидро-1,3,5-оксадиазиновую структуру, уравниваются соответствующей таутомерной формой, т. е. соединениями, содержащими частично

4-амино-1,2,5,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазиновую структуру. Таким образом, под соединениями формулы I следует понимать упомянутые выше и упоминаемые в дальнейшем соединения формулы I и соответствующие таутомеры, если только последние в каждом случае специально не оговариваются.

Соединения формулы I, имеющие, по меньшей мере, один основной центр, могут образовывать соли-продукты присоединения кислоты. Последние могут быть получены, например, с сильными неорганическими кислотами, такими как минеральные кислоты, в частности, перхлорная, серная, азотная, азотистая кислота, кислотами фосфора или галоидводородными кислотами, с сильными органическими карбоновыми кислотами, такими как С₁-С₄-алканкарбоновые кислоты, например, уксусная кислота, замещенными при необходимости, например, галогеном, а также ненасыщенные дикарбоновые кислоты, например, щавелевая кислота, малоновая, янтарная, фумаровая или фталевая кислоты, или такими как гидроксикарбоновые кислоты, например, аскорбиновая, молочная, яблочная, винная или лимонная кислоты, или такими как бензойная кислота, или же с органическими сульфокислотами, такими как С₁-С₄-алкан- или арил сульфокислотами, замещенными, при необходимости, например, галогеном, в частности, к примеру, метан- или толуолсульфокислоты. Кроме того, соединения формулы I с, по меньшей мере, одной кислотной группой способны образовывать соли с основаниями. Пригодными солями, образованными при взаимодействии с основаниями можно считать, например, соли металлов, в частности, соли щелочных и щелочноземельных металлов, например, соли натрия, калия и магния, или же соли с аммиаком или органическим амином, таким как морфолин, пиперидин, пирролидин, моно-, ди- или тринизший алкиламин, например, этил-, диэтил-, триэтил- или диметилпропиламин, или с моно-, ди- или тригидроксинизшим алкиламином, например, моно-, ди- или триэтаноламином. Далее могут получаться соответствующие внутренние соли.

Однако в рамках изобретения предпочтительно рассматривать соли, применяемые в агрохимии, со всеми присущими им преимуществами и недостатками, в частности, токсичностью для рыб и пчел, соли, применяемые для выделения и очистки свободных соединений I и их применения в агрохимии. Таким образом, учитывая тесную связь между соединениями I в свободной форме и в форме солей ранее и в последующем, под соединениями формулы I и их солями следует понимать также соответствующие соли этих соединений или сами свободные соединения. Соответственно, это касается также таутомерных форм соединений формулы I и их солей. Предпочтительными в любом случае являются соединения свободной формы.

Упомянутые ранее и в последующем общие понятия, поскольку нет альтернативных определений, имеют следующие значения.

Под гетероатомами в основной циклической системе гетероциклического радикала следует иметь в виду все элементы периодической системы, способные образовывать, по меньшей мере, две ковалентные связи.

Галоген как группа сам по себе, а также как структурный элемент других групп и соединений, таких как галоидалкил, галоидалкилтио, галоидалкокси, галоидциклопропил, галоидалкенил, галоидалкинил, галоидаллилалокси и галоидаллилтио, представляет собой фтор, хлор, бром или йод, в частности, фтор, хлор или бром и, прежде всего, фтор или хлор, особенно, хлор.

Углеродсодержащие группы или соединения, если нет специальных оговорок, имеют от 1 до 6, предпочтительно, 1-3 С-атома, в частности, 1-2 С-атома.

Циклоалкил представляет собой циклопропил, циклобутил, циклопентил или циклогексил, предпочтительно, циклопропил.

Алкил как группа, а также как структурный элемент других групп и соединений, таких как фенилалкил, галоидалкил, алкокси, галоидалкокси, алкилтио или галоидалкилтио, с учетом изменяющегося от случая к случаю числа С-атомов, содержащихся в соответствующей группе или соединении, может быть прямоцепным, таким как метил, этил, пропил, бутил, пентил или гексил, или же разветвленным, например, изопропил, изобутил, втор.-бутил, трет.-бутил, изопентил, неопентил или изогексил.

Алкенил, галоидалкенил, алкинил или галоидалкинил являются прямоцепными или разветвленными и содержат две или, предпочтительно, одну ненасыщенную углерод-углеродную связь или связи. Двойные или тройные связи в этих заместителях отделены от остаточной части соединения I преимущественно, по меньшей мере, одним ненасыщенным углеродным атомом. В качестве примера следует назвать аллил, метиллил, бут-2-енил, бут-3-енил, пропаргил, бут-2-инил и бут-3-инил.

Галоидзамещенные углеродсодержащие группы и соединения, такие как галоидалкил, галоидалкилтио, галоидалкокси, галоидциклопропил, галоидалкинил, галоидалкенил, галоидаллилалокси и галоидаллилтио могут быть частично галоидированными или пергалоидированными, причем, в случае многократного галоидирования, галоидные заместители могут быть одинаковыми или различными. Примерами галоидальной группы как самой по себе, так и в качестве структурного элемента других групп и соединений, таких как галоидалкилтио и галоидалкилокси, могут служить одно-трехкратнозамещенный на фтор, хлор и/или бром метил, как-то CHF_2 или CF_3 ; одно-пятикратнозамещенный на фтор, хлор и/или бром этил, как-то CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF или CClFCHClF ; одно-семикратно замещенный на фтор, хлор и/или бром пропил или изопропил, например, $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$,

$\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ или $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$; одно-девятикратно замещенный на фтор, хлор и/или бром бутил или его изомер, например, $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ или $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$. В качестве примера галоидалкенила следует назвать 2,2-дифторэтен-1-ил, 2,2-дихлорэтен-1-ил, 2-хлорпроп-1-ен-3-ил, 2,3-дихлорпроп-1-ен-3-ил и 2,3-дибромпроп-1-ен-3-ил. Примерами галоидалкинилами являются 2-хлорпроп-1-ин-3-ил, 2,3-дихлорпроп-1-ин-3-ил и 2,3-дибромпроп-1-ин-3-ил. Примерами галоидциклопропила можно считать 2-хлорциклопропил, 2,2-дифторциклопропил и 2-хлор-2-фторциклопропил. Примерами галоидаллилалокси являются 2-хлорпроп-1-ен-3-илокси, 2,3-дихлорпроп-1-ен-3-илокси и 2,3-дибромпроп-1-ен-3-илокси. Примерами галоидаллилтио являются 2-хлорпроп-1-ен-3-илтио, 2,3-дихлорпроп-1-ен-3-илтио и 2,3-дибромпроп-1-ен-3-илтио.

В фенилалкиле алкильная группа, связанная с оставшейся частью соединения формулы I, замещена на фенильную группу, причем алкильная группа, предпочтительно, прямоцепная, а фенильная группа предпочтительна в более высоком, чем α -положении, в частности, в ω -положении. В качестве примера следует назвать бензил, 2-фенилэтил и 4-фенилбутил.

Предпочтительными формами соединений в рамках изобретения являются следующие:

(1) Соединения формулы I, в которой:

A представляет собой незамещенный или одно-четырекратно замещенный, ароматический или неароматический, моноциклический или бициклический, гетероциклический радикал, причем один или два заместителя A могут быть выбраны из группы, включающей в себя галоид-С₁-алкил, циклопропил, галоидциклопропил, С₂-алкенил, С₂-алкинил, галоид-С₂-алкенил, галоид-С₂-алкинил, галоид-С₁-алкокси, С₁-алкилтио, галоид-С₁-алкилтио, аллилалокси, пропаргилалокси, аллилтио, пропаргилтио, галоидаллилтио, циан и нитро, а также один-четыре заместителя A из группы, включающей С₁-алкил, С₁-алкокси и галоген;

R представляет собой водород, С₁-алкил, С₃₋₆-циклоалкил, С₂₋₆-алкенил или С₂₋₆-алкинил и

X представляет собой N-NO₂ или N-CN;

(2) Соединение формулы I, в которой основа цикла A состоит из кольца с 5-6 членами, к которому присоединено еще одно кольцо с 5-6 членами, в частности, из кольца с 5 или, предпочтительно, 6 членами;

(3) Соединения формулы I, в которой основной цикл A является ненасыщенным, в частности, содержит двойную связь или, предпочтительно, 2-4, предпочтительно сопряженные, двойные связи, предпочтительно содержит 2, преимущественно сопряженные, двойные связи, имеющее ароматический характер;

(4) Соединение формулы I, в которой основной цикл A содержит 1-4, предпочтительно, 1-3, лучше, 1-2, оптимально - 1 гетероатом;

(5) Соединение формулы I, в которой основной цикл A выбирается из группы, включающей циклы типа

роатомов в цикле представляет собой кислород или серу и, предпочтительно, по меньшей мере, один - атом азота;

(7) Соединение формулы I, где А через С-атом его основного цикла соединен с остальной частью соединения I;

(8) Соединение формулы I, в которой А является незамещенным или однозамещенным на заместитель, выбранный из группы, включающей галоген, С₁-алкил, галоген-С₁-алкил, С₁-алкокси и галоген-С₁-алкокси, предпочтительно, незамещенный или замещенный на один-два заместителя, выбранных из группы, состоящей из галогена и С₁-алкила;

(9) Соединение формулы I, в которой основная циклическая структура А представляет собой пиридил-, 1-оксопиридинио- или тиазолил-группу, предпочтительно, основная циклическая структура А - пирид-3-ил, 1-оксо-3-пиридинио- или тиазол-5-ил-группа,

в частности, А представляет собой пирид-3-ил, 2-галогенпирид-5-ил, 2,3-дигалогенпирид-5-ил, 2С₁-алкилпирид-5-ил, 1-оксидо-3-пиридинио-, 2-галоген-1-оксидо-5-пиридинио-, 2,3-дигалоген-1-оксидо-5-пиридинио- или 2-галогентиазол-5-ил-группу и, прежде всего,

А представляет собой пирид-3-ил, 2-галоген-пирид-5-ил, 2-галоген-1-оксидо-5-пиридинио- или 2-галогентиазол-5-ил-группу, преимущественно, А представляет собой 2-хлорпирид-5-ил, 2-метилпирид-5-ил, 1-оксидо-3-пиридинио-, 2-хлор-1-оксидо-5-пиридинио-, 2,3-дихлор-1-оксидо-5-пиридинио- или 2-хлортиазол-5-ил-группу и, прежде всего, А представляет собой пирид-3-ил, 2-хлорпирид-5-ил, 2-хлор-1-оксидо-5-пиридинио- или 2-хлортиазол-5-ил-группу, в частности, А является 2-хлорпирид-5-ил или, преимущественно, 2-хлортиазол-5-ил-группой;

(10) Соединение формулы I, в которой R представляет собой С₁-алкил, фенил-С₁-алкил, С₃-циклоалкил, С₃-алкенил или С₃-алкинил и, прежде всего, С₁-алкил, С₃-циклоалкил, С₃-алкенил или С₃-алкинил, преимущественно, С₁-алкил, фенил-С₁-алкил, С₃-алкенил или С₃-алкинил, в частности, С₁-алкил, преимущественно, метил;

(11) Соединение формулы I, в которой X представляет собой N-NO₂;

(12) Соединение формулы I, в которой А представляет собой незамещенную, связанную через С-атом основного цикла с остальной частью соединения I, или одно-двукратно замещенную на заместитель, выбранный из группы галогена и С₁-алкила, пиридил-, 1-оксидопиридинио-, или тиазолил-группу, а R представляет собой С₁-алкил, фенил-С₁-алкил, С₃-циклоалкил, С₃-алкенил или С₃-алкинил, и X представляет собой N-NO₂ или N-CN;

(13) Соединение формулы I, в которой А представляет собой 2-хлорпирид-5-ил, 2-метилпирид-5-ил, 1-оксидо-3-пиридинио-, 2-хлор-1-оксидо-5-пиридинио или 2-хлор-тиазол-5-ил-группу, X представляет собой N-NO₂, а R - С₁-алкил;

(14) Соединение формулы I, в которой А представляет собой 2-хлортиазол-5-ил- или 2-хлорпирид-5-ил-группу, а R - С₁-алкил и X - N-NO₂.

Наиболее предпочтительными соединениями в рамках изобретения можно считать соединения формулы I, описанные в примерах H3 и H4.

Конкретно, предпочтительными соединениями в рамках изобретения являются следующие соединения:

(а) 5-(2-хлорпирид-5-илметил)-3-метил-4-нитроимино-пергидро-1,3,5-оксадиазин,

(б) 5-(2-хлортиазол-5-илметил)-3-метил-4-нитроимино-пергидро-1,3,5-оксадиазин,

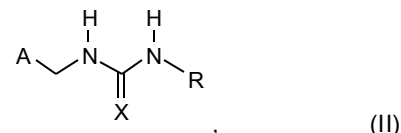
(в) 3-метил-4-нитроимино-5-(1-оксидо-3-пиридиниометил)-пергидро-1,3,5-оксадиазин,

(г) 5-(2-хлор-1-оксидо-5-пиридиниометил)-3-метил-4-нитроимино-пергидро-1,3,5-оксадиазин и

(д) 3-метил-5-(2-метилпирид-5-илметил)-4-нитроимино-пергидро-1,3,5-оксадиазин.

Кроме того, в предмет изобретения входит способ получения соединений формулы I или их таутомерных форм как в свободном виде, так и в виде солей, отличающийся, в частности, тем, что:

а) соединение формулы II



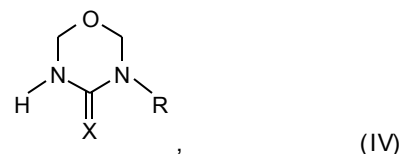
известное или полученное по аналогии с известными соединениями, в котором А, R и X имеют значения, указанные в формуле I, или его таутомерная форма и/или соль, преимущественно, в присутствии основания или, далее, кислотного катализатора, взаимодействует с формальдегидом или параформальдегидом или

б) для получения соединения формулы I, где R не есть водород или таутомер и/или соль его, например, соединение формулы I, полученное по варианту а) или в), в котором R представляет собой водород или таутомер, или соль его, преимущественно, в присутствии основания реагирует с соединением формулы III

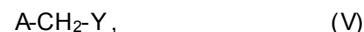


известным или полученным по аналогии с известными соединениями, где R имеет значения, указанные в формуле I, за исключением водорода, и Y представляет собой отходящую группу, или

в) соединение формулы IV



в которой R и X имеют указанное в формуле I значение, или таутомер и/или соль его, преимущественно, в присутствии основания, реагирует с соединением формулы V



известным или полученным по аналогии с соответствующими известными соединениями, в котором А имеет значения, указанные в формуле I, а Y

представляет собой выходную группу, или таутомер и/или его соль, и/или, по желанию, соединение формулы I, полученное по этому или по другому известному способу, или таутомер его, в свободной форме или в форме соли, преобразуется в другое соединение формулы I или его таутомер, полученную смесь изомеров разделяют, выделяя желаемый изомер и/или полученное в соответствии с изобретением или по другому известному способу свободное соединение формулы I или таутомер его преобразуют в соль, или же полученную по изобретению или по другому способу соль преобразуют в свободное соединение формулы I или таутомер его или же в другую соль.

Все, что было сказано ранее и будет сказано в дальнейшем об исходных материалах в отношении таутомеров и/или солей, аналогичным образом относится и к таутомерам и/или солям соединений I.

Описанные выше и в последующем реакции проводят по известным методикам, например, в отсутствии или, обычно, в присутствии соответствующего растворителя или разбавителя, или их смеси, при использовании, в случае необходимости, охлаждения при комнатной температуре или при нагревании, например, в температурном диапазоне от 80°C до температуры кипения реакционной смеси, преимущественно, от -20°C до +150°C и, в случае необходимости, в закрытом сосуде под давлением, в атмосфере инертного газа и/или в безводных условиях. Наиболее предпочтительные реакционные условия приведены в примерах.

Указанные и приведенные в дальнейшем исходные материалы, применяемые для получения соединений формулы I или его таутомерных форм, в свободном виде или в виде солей, достаточно хорошо известны или могут быть получены по известным методикам, например, в соответствии с приведенными ниже данными.

Вариант а):

Подходящими основаниями для облегчения взаимодействия являются, например, гидроокиси щелочных или щелочноземельных металлов, а также их гидриды, амиды, алканолаты, ацетаты, карбонаты, диалкиламиды или алкилсилиламиды, алкиламины, алкилендиамины, иногда N-алкилированные, иногда ненасыщенные, циклоалкиламины, основные гетероциклы, гидроокиси аммония, а также карбоциклические амины. В качестве примера следует назвать гидроокись, гидрид, амид, метанолат, ацетат, карбонат натрия, трет-бутинолат, гидроокись, карбонат, гидрид калия, диизопропиламид лития, бис(триметилсилил)-амид калия, гидрид кальция, триэтиламин, диизопропилэтил-амин, триэтилендиамин, циклогексилламин, N-циклогексил-N,N-диметиламин, N,N-диэтиланилин, пиридин, 4-(N,N-диметиламино)пиридин, хинуклидин, N-метилморфолин, бензил-триметил-гидроокись аммония, а также 1,5-диазабицикло[5,4,0]ундец-5-ен.

Подходящими кислотными катализаторами для облегчения взаимодействия считаются те кислоты, используемые в каталитических количествах, которые ранее применяли для образования солей-продуктов присоединения кислоты с соединениями I.

Реакционные компоненты могут взаимодействовать друг с другом как таковые, т. е. без добавления растворителя или разбавителя, или, например, в расплаве. Однако более предпочтительно использовать добавки инертных растворителя или разбавителя или их смесь. В качестве примера таких вспомогательных сред следует назвать: ароматические, алифатические и алициклические углеводороды или галоидводороды, например, бензол, толуол, ксилол, мезитилен, тетралин, хлорбензол, дихлорбензол, бромбензол, петролейный эфир, гексан, циклогексан, дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан, дихлорэтан, трихлорэтан, тетрахлорэтан; сложные эфиры, например, этиловый эфир уксусной кислоты, простые эфиры, например, диэтиловый эфир, дипропиловый эфир, диизопропиловый эфир, дибутиловый эфир, трет-бутилметилловый эфир, этиленгликольмонометиловый эфир, этиленгликольмоноэтиловый эфир, этиленгликольдиметиловый эфир, диметоксидиэтиловый эфир, тетрагидрофуран или диоксан; кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон или метилизобутилкетон; спирты, например, метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, этиленгликоль или глицерин; амиды, как-то N,N-диметилформамид, N,N-диэтилформамид, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон или гексаметил-фосфорнокислый триамид; нитрилы, например, ацетонитрил или пропионитрил; и сульфоксиды, например, диметилсульфоксид. Если реакцию проводят в присутствии основания, можно использовать избыток основания, работая, например, с триэтиламином, пирридином, N-метилморфолином или N,N-диэтиланилином в качестве растворителя или разбавителя. При проведении реакции в присутствии кислотного катализатора используемые в избытке кислоты, например, сильные органические карбоновые кислоты, иногда галоидзамещенные C₁₋₄алканкарбоновые кислоты, например, муравьиная, уксусная или пропионовая кислоты, также могут выполнять роль растворителя или разбавителя.

Реакцию предпочтительно проводить в диапазоне температур от 0°C до +180°C, оптимально, от +10°C до +130°C, в большинстве случаев в диапазоне комнатных температур и температуры кипения реакционной смеси.

Образующаяся при реакции воду рекомендуется удалять с помощью ловушки методом азеотропной перегонки или путем добавления подходящего молекулярного сита.

Вариант б):

Подходящими отходящими группами Y в соединениях III являются, например, гидроксид, C₁₋₈алкокси, галоид-C₁₋₈алкокси, C₁₋₈алканоилокси, меркапто, C₁₋₈алкилтио, C₁₋₈алкансульфонилокси, галоген-C₁₋₈алкилтио, галоген-C₁₋₈алкансульфонилокси, бензолсульфонилокси, толуолсульфонилокси и галоген.

Подходящими основаниями для облегчения НУ-отщепления являются основания, приведенные в варианте а).

Реакционные компоненты могут взаимодействовать друг с другом как таковые, т. е. без добавления растворителя или разбавителя, например, в расплаве. Однако более предпочтительно добавлять инертный растворитель или разбавитель,

или их смесь. В качестве примера подобных растворителей или разбавителей следует назвать следующие: ароматические, алифатические и алициклические углеводороды или галогенированные углеводороды, например, бензол, толуол, ксилол, мезитилен, тетралин, хлорбензол, дихлорбензол, бромбензол, петролейный эфир, гексан, циклогексан, дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан, дихлорэтан, трихлорэтен, тетрахлорэтен; сложные эфиры, например, этиловый эфир уксусной кислоты, простые эфиры, например, диэтиловый эфир, дипропиловый эфир, диизопропиловый эфир, дибутиловый эфир, трет.-бутилметилэтиловый эфир, этиленгликольмоноэтиловый эфир, этиленгликольдиэтиловый эфир, диметоксидиэтиловый эфир, тетрагидрофуран или диоксан; кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон или метилизобутилкетон; спирты, например, метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, этиленгликоль или глицерин; амиды, как-то N,N-диметилформамид, N,N-диэтилформамид, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон или гексаметилтриамид фосфорной кислоты; нитрилы, например, ацетонитрил или пропионитрил; и сульфоксиды, например, диметил-сульфоксид.

При проведении реакции в присутствии основания используемые в избытке основания, например, триэтиламин, пиридин, N-метилморфолин или N,N-диэтиланилин могут выполнять роль растворителя или разбавителя.

Реакцию целесообразно проводить в диапазоне температур от 0°C до +180°C, предпочтительно, от +10°C до +130°C, в большинстве случаев в диапазоне температур от комнатной до температуры кипения реакционной смеси.

Вариант в):

Подходящими отходящими группами Y в соединениях V можно считать, например, группы, аналогичные приведенным в варианте б).

Приемлемые основания для облегчения HY-отщепления представляют собой основания, указанные в варианте а).

Реакционные компоненты могут взаимодействовать друг с другом как таковые, т. е. без добавления растворителя или разбавителя, например, в расплавленном состоянии. Однако более предпочтительно добавлять смесь инертных растворителя или разбавителя, или их по отдельности. Подходящими для этой цели растворителями или разбавителями можно считать, например, вещества, указанные в варианте б).

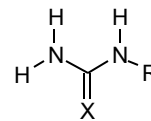
Взаимодействие предпочтительно проводить в диапазоне температур от -20°C до +180°C, предпочтительно, от +10°C до +100°C, в большинстве случаев между комнатной температурой и температурой кипения реакционной смеси.

Соединения IV, используемые в варианте в) в качестве аддуктов, и их таутомеры, в свободном виде или же в виде солей, являются принципиально новыми и входят в предмет изобретения. Особенно предпочтительны в рамках изобретения соединения, указанные в примерах H1 и H2 и их таутомерные формы.

В предмет изобретения входит также способ получения соединений формулы IV и их таутоме-

ров как в свободном виде, так и в виде солей, отличающийся тем, например, что

г) соединение формулы VI



(VI)

известное или полученное по аналогии с соответствующими известными соединениями, в котором R и X имеют значения формулы I, или его таутомер и/или соль его реагирует с формальдегидом или параформальдегидом, например, по механизму, представленному в варианте а) для соответствующего взаимодействия соединения формулы II или его таутомера и/или соли его с формальдегидом или параформальдегидом, или же

д) для получения соединения формулы IV, в которой R представляет собой не водород, или его таутомер и/или соль его, соединение формулы IV, полученное по варианту г), где R представляет собой водород, или его таутомер и/или соль его, вступает во взаимодействие с соединением формулы III

Y-R, (III)

известным или полученным по аналогии с соответствующими известными соединениями, где R имеет значения, указанные в формуле I, за исключением водорода, а Y - отходящая группа, по аналогичному механизму, что и в варианте б) для соответствующего взаимодействия соединения формулы I, или его таутомера, или соли его с соединением формулы III и/или, по желанию, соединение формулы IV, полученное по известному или другому аналогичному способу, или его таутомер и/или соль его переводят в другое соединение формулы IV или таутомер его с последующим разделением полученной смеси изомеров и выделением желаемого изомера и/или соединение формулы IV, полученное по известному или другому аналогичному способу, или таутомер его преобразуют в соль или соль, полученную по указанному способу или другому известному способу, соединение формулы IV или таутомер его преобразуют в свободное соединение формулы IV или таутомер его или же в другую соль.

Полученное по представляемому изобретению или другому известному способу соединение I или IV можно, по известной методике, преобразовать в другое соединение I или IV, заменив один или несколько заместителей в исходном соединении I или IV известным способом на один или несколько представляемых изобретением заместителей.

Можно, например,

- в соединениях I с незамещенным радикалом A ввести заместитель в радикал A или
- в соединениях I с замещенным радикалом A заместители в радикале A заменить на другие заместители.

При этом, в зависимости от выбора соответствующих условий реакции и исходных материалов, на первой стадии реакционного процесса

можно заменить только один заместитель на другой, представляемый изобретением, или можно также на этой же стадии реакции произвести замену нескольких заместителей на другие представляемые изобретением заместители.

Соли соединений I или IV можно получать по известным методикам. Так, например, можно получать соли-продукты кислотного присоединения соединений I или IV путем обработки последних соответствующей кислотой или подходящим ионообменным реагентом и соли с основаниями путем обработки подходящим основанием или подходящим ионообменным реагентом.

Соли соединений I или IV можно известным способом преобразовывать в свободные соединения I или IV, соли-продукты кислотного присоединения, например, путем обработки подходящим основным средством или подходящим ионообменным реагентом, а соли с основаниями, например, путем обработки подходящей кислотой или подходящим ионообменным реагентом.

Пользуясь известными методиками, соли соединений I или IV можно превращать в другие соли соединений I или IV, например, соли-продукты кислотного присоединения - в другие соли-продукты кислотного присоединения, в частности, путем обработки соли неорганической кислотой, например, гидрохлорида, подходящей солью металла, например, солью натрия, бария или серебра, кислотой, например, ацетатом серебра, в подходящем растворителе, в котором образующаяся неорганическая соль, например, хлорид серебра, не растворяется, а, следовательно, осаждается из реакционной смеси.

В зависимости от используемой методики или условий реакции можно получать соединения I или IV, обладающие солеобразующими свойствами, в свободном виде или в форме солей.

Соединения I и IV и их таутомерные формы в свободном виде или в виде солей могут существовать в виде одного из возможных изомеров или в виде их смеси в зависимости, например, от числа атомов углерода, отличающихся асимметричным расположением и имеющих абсолютное или относительное расположение в молекуле и/или от расположения неароматических двойных связей в молекуле, в виде чистых изомеров, например, антиподов и/или диастереомеров, или в виде их смеси, например, энантиомерной смеси, например, в виде рацематов, диастереомерной смеси или смеси рацематов. Изобретение касается как чистых изомеров, так и возможной изомерной смеси, и ранее и в последующем именно эти понятия имеются в виду, когда речь идет о стереохимических явлениях, которые специально не оговариваются в каждом конкретном случае.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом - в зависимости от исходных веществ и методики работы - или полученную другим способом смесь диастереоизомеров или рацематов соединений I или IV в свободном виде или в виде солей можно, вследствие различия физико-химических свойств компонентов, разделить на чистые диастереомеры или рацематы, используя, например, фракционную кристаллизацию, перегонку и/или хроматографию.

Полученную соответствующим способом смесь энантиомеров, например, рацематов, можно, используя известную методику, разложить на оптические антиподы; речь, в частности, идет о перекристаллизации из оптически активного растворителя, хроматографическом разделении на хиральных адсорбентах, например, жидкостной высокой давлением на ацетилцеллюлозе, использовании подходящих микроорганизмов, расщеплении с применением специфических, иммобилизирующих ферментов, образовании включающих соединений, например, при использовании хиральных краун-эфиров, когда комплекс образует только один энантиомер, или путем превращения в диастереоизомерные соли, например, путем реакции основного конечного рацемата с оптически активной кислотой, например, карбоновыми кислотами, такими как камфорная, винная или яблочная кислоты, или сульфокислотами, в частности, камфорсульфокислотой, и разделением полученной при этом смеси диастереомеров на основании их различной растворимости методом фракционной кристаллизации на диастереомеры, из которых впоследствии можно выделить, при действии подходящих, например, основных средств, желаемые энантиомеры.

Кроме разделения соответствующей смеси изомеров, в соответствии с изобретением, можно получить чистые диастереомеры или энантиомеры, используя достаточно известные методы диастереоселективного или энантиоселективного синтеза, проводя реакцию с эдуктами с соответственно подходящей для этой цели стереохимией.

Целесообразно выделять или синтезировать биологически активные изомеры, например, энантиомеры или диастереомеры или смесь изомеров, в частности, смесь энантиомеров или диастереомеров, тем более что отдельные компоненты могут иметь различную биологическую активность.

Соединения I или IV в свободной форме или в виде солей можно получать также в виде их гидратов и/или, например, можно включать в другие растворители, применяемые, например, для кристаллизации соединений, существующих в твердом виде.

Изобретение касается всех тех модификаций способа, по которым исходят из соединения, полученного на какой-либо стадии в качестве исходного или промежуточного продукта, и проводят все или некоторые из промежуточных стадий или применяют исходное вещество в форме производного или соли и/или его рацемата, или антипода, или же образуют их в реакционных условиях.

При использовании представляемого изобретением способа предпочтительно применять такие исходные вещества и промежуточные продукты в свободной форме или в виде солей, которые с самого начала приводят к образованию особенно ценных, описанных выше, соединений I или их солей.

В частности, изобретение касается способа получения, описанного в примерах H1-H4.

В соответствии с изобретением для получения соединений I или их солей применяют исходные вещества и промежуточные продукты также в свободном виде или в форме солей, которые являются принципиально новыми. Эти вещества, а также

способ получения таких веществ и их применения в качестве исходных соединений и промежуточных продуктов для получения соединений I, также входят в предмет изобретения, в частности, это касается соединений IV.

Представляемые изобретением соединения I являются ценными с точки зрения профилактики и защиты активными веществами даже при использовании их низких концентрациях, обладающими очень благоприятным спектром действия в области борьбы с вредителями растений с высокой переносимостью для теплокровных животных, рыб и растений. Представляемые в изобретении активные вещества могут быть использованы на всех или отдельных стадиях развития вредителей, например, насекомых, отличающихся нормальной чувствительностью или повышенной устойчивостью. При этом инсектицидное действие представляемых в изобретении веществ может быть прямым, т. е. состоящим в уничтожении вредителя, которое наступает непосредственно или через некоторое время, например, при линьке, или же апосредственным, например, проявляющимся в уменьшении кладки яиц и/или уровня расплода, причем хорошее действие вещества соответствует степени умерщвления (смертности) минимум 50-60%.

К упомянутым вредителям-животным относятся, например:

из отряда чешуекрылых:

Acleris spp., *Adoxophyes* spp., *Aegeria* spp., *Agrotis* spp., *Alabama* argillaceae, *Amylois* spp., *Anticarsia gemmatalis*, *Archips* spp., *Argyrotaenia* spp., *Autographa* spp., *Busseola fusca*, *Cadra cautella*, *Carposina nipponensis*, *Chilo* spp., *Choristoneura* spp., *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocrocis* spp., *Cnephasia* spp., *Cochylis* spp., *Coleophora* spp., *Crocidolomia binotalis*, *Cryptophlebia leucotreta*, *Cydia* spp., *Diatraea* spp., *Diparopsis castanea*, *Earias* spp., *Ephestia* spp., *Eucosma* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., *Euxoa* spp., *Grapholita* spp., *Hedya nubiferana*, *Heliothis* spp., *Hellula undalis*, *Hyphantria cunea*, *Keiferia lycopersicella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis* spp., *Lobesia botrana*, *Lymantria* spp., *Lyonetia* spp., *Malacosoma* spp., *Mamestra brassicae*, *Manduca sexta*, *Operophtera* spp., *Ostrinia nubilalis*, *Pammene* spp., *Pandemis* spp., *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Phthorimaea operculella*, *Pieris rapae*, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prays* spp., *Scirpophaga* spp., *Sesamia* spp., *Sparganothis* spp., *Spodoptera* spp., *Synanthedon* spp., *Thaumetopoea* spp., *Tortrix* spp., *Trichoplusia ni* и *Yponomeuta* spp.;

из отряда вертикально взлетающих насекомых:

Agriotes spp., *Anthonomus* spp., *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Cosmopolites* spp., *Curculio* spp., *Demestes* spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Eremnus* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissonotus* spp., *Melolontha* spp., *Orycaephilus* spp., *Otiorynchus* spp., *Phlyctinus* spp., *Popillia* spp., *Psylliodes* spp., *Rhizopertha* spp., *Scarabeidae*, *Sitophilus* spp., *Sitotroga* spp., *Tenebrio* spp., *Tribolium* spp. и *Trogodema* spp.;

из отряда прямокрылых:

Blatta spp., *Blattella* spp., *Gryllotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta* spp., *Periplaneta* spp. и *Schistocerca* spp.;

из отряда изоптеров:

Reticulitermes spp.;

из отряда псенокоптеров:

Liposcelis spp.;

из отряда муравьиных:

Haematopinus spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Pemphigus* spp., и *Phylloxera* spp.;

из отряда маллофагов:

Damalinea spp. и *Trichodectes* spp.;

из отряда тизаноптеров:

Frankliniella spp., *Hercinothrips* spp., *Taeniothrips* spp., *Thrips palmi*, *Thrips tabaci* и *Scirtothrips aurantii*;

из отряда разнокрылых:

Cimex spp., *Distantiella theobroma*, *Dysdercus* spp., *Euchistus* spp., *Eurygaster* spp., *Leptocoris* spp., *Nezara* spp., *Piesma* spp., *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scotinophara* spp. и *Triatoma* spp.;

из отряда равнокрылых:

Aleurothrixus floccosus, *Aleyrodes brassicae*, *Aonidiella* spp., *Aphididae*, *Aphis* spp., *Aspidiotus* spp., *Bemisia tabaci*, *Ceroplaster* spp., *Chrysomphalus aonidium*, *Chrysomphalus dictyospermi*, *Coccus hesperidum*, *Empoasca* spp., *Eriosoma laraigerum*, *Erythroneura* spp., *Gascardia* spp., *Laodelphax* spp., *Lecanium corni*, *Lepidosaphes* spp., *Macrosiphus* spp., *Myzus* spp., *Nephotettix* spp., *Nilaparvata* spp., *Paratoria* spp., *Pemphigus* spp., *Planococcus* spp., *Pseudaulacaspis* spp., *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp., *Pulvinaria aethiopica*, *Quadraspidotus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoideus* spp., *Schizaphis* spp., *Sitobion* spp., *Trialeurodes vaporariorum*, *Trioza erytrae* и *Unaspis citri*;

из отряда перепончатокрылых:

Acromyrmex, *Atta* spp., *Cephus* spp., *Diprion* spp., *Diprionidae*, *Gilpinia polytoma*, *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Neodiprion* spp., *Solenopsis* spp. и *Vespa* spp.;

из отряда двукрылых:

Aedes spp., *Antherigona soccata*, *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis* spp., *Chrysomya* spp., *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus* spp., *Drosophila melanogaster*, *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Glossina* spp., *Hypodema* spp., *Hyppobosca* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Melanagromyza* spp., *Musca* spp., *Oestrus* spp., *Orseolia* spp., *Oscinella frit*, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Rhagoletis pomonella*, *Sciara* spp., *Stomoxus* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp. и *Tipula* spp.;

из отряда сифонаптеров:

Ceratophyllus spp. и *Xenopsylla cheopis* и

из отряда щетинохвостых:

Lepisma saccharina.

При использовании представляемых в изобретении активных веществ можно успешно бороться с вредителями растений и, прежде всего, полезных и декоративных растений в сельском хозяйстве, садоводстве и лесоводстве, воздействуя на различные части растительных организмов, например, на плоды, цветочные завязи, листья, стебель, клубни и корни, что приводит к задержке развития или полному уничтожению упомянутых выше типов вредителей, вследствие чего даже отрастающие позднее части растения становятся защищенными от них.

В качестве целевых культур следует назвать зерновые культуры, например, пшеницу, ячмень, рожь, овес, рис, кукурузу или сорго; свекловичные, в частности, сахарную и кормовую свеклу; овощные, например, семечковые плоды, косточковые плоды и садово-ягодные культуры, например, яблоны, груши, сливы, персик, миндаль, вишни или ягодники, например, землянику, малину или ежевику; бобовые культуры, такие как фасоль, чечевицу, горох; масличные культуры, а именно: рапс, горчицу, мак, оливы, подсолнечник, кокос, ризин, какао или земляной орех; бахчевые культуры, например, тыкву, огурцы или арбузы; волокнистые культуры, например, хлопчатник, лен, коноплю или джут; цитрусовые культуры, такие как апельсины, лимоны, грейпфруты или мандарины; овощные культуры, например, шпинат, качанный салат, спаржу, различные сорта капусты, морковь, лук, томаты, картофель и паприку; лавр благородный, авокадо, кориандр и камфорное дерево, а также табак, орех кофе, сахарный тростник, чай, перечные посадки, виноград, хмель, банан, посадки натурального каучука и декоративные растения.

Представляемые изобретением активные вещества наиболее пригодны для борьбы с вредителями типа *Aphis craccivora*, *Bemisia tabaci*, *Diabrotica balteata*, *Heliothis virescens*, *Myzus persicae*, *Nephotettix cincticeps* и *Nilaparvata lugens* в овощных, маисовых, фруктовых, рисовых и соевых культурах.

Другая область применения представляемых изобретением соединений - защита зернохранилищ и овощехранилищ и различного рода складских помещений, а также цели гигиены, в частности, защита полезных и домашних животных от вредителей упомянутого выше типа.

Изобретение касается также средств борьбы с вредителями сельского хозяйства, имеющих вид - в зависимости от поставленных целей и заданных условий - эмульгирующих концентратов, суспензий, разбавляемых или непосредственно наносимых растворов, различного рода паст, разбавляемых эмульсий, распыляемых порошков, растворимых в воде порошков, диспергирующихся порошкообразных средств, смачивающихся порошков, обволакивающих средств, гранул или капсул в полимерных веществах, содержащих, по меньшей мере, одно активное вещество, представляемое изобретением.

В этих средствах активное вещество присутствует в чистом виде, в форме твердого продукта, имеющего вид зерен специального помола, или, что является более предпочтительным, вместе с, по меньшей мере, одним из распространенных вспомогательных средств, например, нейтральных наполнителей типа растворителей или твердых веществ-носителей, или поверхностно-активных средств (тензидов).

В качестве растворителей могут быть использованы например, частично гидрированные ароматические углеводороды, предпочтительно, C_{8-12} фракции алкилбензола, например, смесь ксилолов, алкилированные нафталины или тетрагидронафталин, алифатические или циклоалифатические углеводороды, например, парафины и циклогексан, спирты, такие как этанол, пропанол или бутанол, гликоли, а также их простые и сложные

эфиры, например, пропилен-гликоль, ди-пропиленгликолевый эфир, этиленгликоль и этил-этиленгликольмонометиловый или этиленгликольэтиловый эфиры, кетоны, в частности, циклогексанон, изофорон или диацетаноловый спирт, сильно полярные растворители, например, N-метилпирролид-2-он, диметилсульфоксид или N,N-диметилформамид, вода, эпоксицидированные растительные масла, например, эпоксицидированные рапсовое, касторовое, соевое масла и масло кокосового ореха, а также силиконовые масла.

В качестве носителей, например, для распыляемых и диспергирующих порошков, применяют, как правило, молотые натуральные горные породы, например, кальцит, тальк, каолин, монтмориллонит или аттапульгит. Для улучшения физических свойств целесообразно добавлять также высокодисперсные кремневые или высокодисперсные продукты полимеризации, обладающие всасывающей способностью, в качестве зернистого, адсорбтивного носителя-гранулята применяют пористые вещества, например, пемзу, молотый кирпич, сепиолит или бентонит в качестве несорбтивных материалов-носителей - кальцит или песок. Кроме того, для этой цели могут быть использованы многочисленные гранулированные материалы органического и неорганического происхождения, в частности, доломит или размельченные растительные остатки.

Поверхностно-активными веществами, в зависимости от типа составляемого средства, могут служить неионные, катионные и/или анионные тензиды или их смеси, обладающие эмульгирующими, диспергирующими и смачивающими свойствами. При этом указанные поверхностно-активные вещества могут служить только в качестве примера, в соответствующей специальной литературе описано множество других поверхностно-активных веществ, которые могут быть использованы в соответствии с изобретением.

Как неионные тензиды подходят, в первую очередь, полигликолевые эфиры алифатических или циклоалифатических спиртов, насыщенных или ненасыщенных жирных кислот и алкилфенолов, которые могут содержать 3-30 гликольэфирных групп и 8-20 C-атомов в (алифатическом) углеводородном радикале и 6-18 C-атомов в алкилрадикале алкилфенола. Далее могут быть использованы растворимые в воде, содержащие 20-250 этиленгликольэфирных и 10-100 пропиленгликольэфирных групп, полиэтиленоксидные аддукты полипропиленгликоля, этилендиаминполипропиленгликоля и алкилполипропиленгликоля с 1-10 C-атомами углерода в алкильной цепи. Указанные соединения содержат обычно на единицу пропиленгликоля от 1 до 5 единиц этиленгликоля. В качестве примера следует назвать нонилфенолполиэтоксиданолы, полигликолевые эфиры касторового масла, полипропилен-полиэтиленоксидные аддукты, трибутилфеноксиполиэтоксиданол, полиэтиленгликоль и октилфеноксиполиэтоксиданол. Далее могут быть использованы эфиры жирных кислот полиоксиэтиленсорбитана, например, полиоксиэтиленсорбитан-триолеат.

Под катионными поверхностно-активными веществами следует иметь в виду четвертичные соли аммония, содержащие в качестве заместите-

лей алкильный радикал с 8-22 С-атомами и другие заместители в виде галоидированных низших алкил-, бензил- или низших гидроксиалкил-радикалов. Предпочтительно, если соли берут в виде галогенидов, метилсульфатов или этилсульфатов. В качестве примера следует назвать стерил-триметил-аммонийхлорид и бензил-ди-(2-хлорэтил)-этил-аммонийбромид.

Пригодными анионными поверхностно-активными веществами могут быть растворимые в воде мыла и растворимые в воде синтетические поверхностно-активные соединения. В качестве мыла могут быть использованы соли щелочных, щелочноземельных металлов и замещенные аммониевые соли высших жирных кислот (C₁₀₋₂₂), например, натриевые и калиевые соли масляной и стеариновой кислот или смесей натуральных жирных кислот, полученных из кокосового или таллового масла, кроме того, нельзя не упомянуть также метилтауриновые соли жирных кислот. Однако чаще всего применяют синтетические тензиды, в частности, жирные сульфонаты, жирные сульфаты, сульфированные производные бензимидазола или алкиларилсульфонаты. Жирные сульфонаты и сульфаты берут, как правило, в виде солей щелочных, щелочноземельных металлов или замещенных аммониевых солей, имеющих в основном 8-22 С-атома, причем алкил также входит в алкильную часть ацил-радикала, в качестве примера следует назвать Na- и Са-соль лигнинсульфокислоты, додецилсерной кислоты или полученной из натуральных жирных кислот сульфатированной смеси жирных спиртов. Сюда же можно причислить соли эфиров серной кислоты и сульфокислот аддуктов оксиэтилированных жирных спиртов. Предпочтительно, если бензимидазол-производные содержат 2 сульфокислотные группы и один радикал жирной кислоты с 8-22 С-атомами.

Алкиларилсульфонаты представляют собой, например, натриевую, кальциевую или триэтаноламмониевую соль додецилбензолсульфокислоты, дибутилнафталинсульфокислоты или продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида. Кроме того, сюда же можно отнести соответствующие фосфаты, например, соли фосфорнокислого эфира п-нонилфенол-(4-14)-этиленоксидного аддукта или фосфолипиды.

Средства содержат, как правило, 0,1-99%, в частности, 0,1-95% активного вещества и от 1 до 99,9%, в частности, 5-99,9%, по меньшей мере, одного твердого или жидкого наполнителя, причем, как правило, от 0 до 25%, в частности, 0,1-20% средства составляют поверхностно-активные вещества (% - вес%). В то время как торговые организации предпочитают концентрированные средства, конечный потребитель применяет, как правило, разбавленные составы, отличающиеся значительно более низкой концентрацией активного вещества. Предпочтительные средства имеют, в частности, следующий состав (% - вес.%):

Эмульсионные концентраты:	
активное вещество	1-90%, преимущественно 5-20%
тензид	1-30%, преимущественно 10-20%
растворитель	5-98%, преимущественно 70-85%.

Распыляемые средства:

активное вещество	0,1-10%, преимущественно 0,1-1%
твердый наполнитель	99,9%-90%, преимущественно 99,9%-99%.

Концентраты суспензий:

активное вещество	5-75%, преимущественно 10-50%
вода	94-24%, преимущественно 88-30%
тензид	1-40%, преимущественно 2-30%.

Смачивающиеся порошки:

активное вещество	0,5-90%, преимущественно 1-80%
тензид	0,5-20%, преимущественно 1-15%
твердый наполнитель	5-99%, преимущественно 15-98%.

Гранулят:

активное вещество	0,5-30%, преимущественно 3-15%
твердый наполнитель	99,5-70%, преимущественно 97-85%.

Действие представляемого изобретением средства можно значительно расширить за счет добавления другого активного вещества инсектицидного характера, приспособив его действие под определенные условия и обстоятельства. В качестве добавок к активным веществам могут быть использованы, например, представители следующих классов активных веществ: фосфорорганические соединения, нитрофенолы и их производные, формамидины, мочевины, карбаматы, пиретроиды, хлорированные углеводороды и препараты на основе *Bacillus thuringiensis*. Представляемые изобретением средства могут также иметь в своем составе другие твердые или жидкие наполнители, такие как стабилизаторы, например, эпоксицированные растительные масла (эпоксицированное масло кокосового ореха, рапсовое или соевое масло), пеногасители, например, силиконовое масло, консерванты, регуляторы вязкости, связывающие и схватывающие средства, а также удобрения или другие активные вещества для достижения специального эффекта, например, акарициды, бактерициды, фунгициды, нематоды, моллюскоциды или селективные гербициды.

Представляемые в изобретении средства получают по известным методикам в отсутствии вспомогательных средств путем перемалывания, просеивания и/или прессования твердого активного вещества или смеси активных веществ до определенного размера зерен и в присутствии, по меньшей мере, одного наполнителя, например, путем внутреннего перемешивания и/или перемалывания активного вещества или смеси активных веществ с наполнителем или наполнителями. Этот способ получения представляемых изобретением средств, а также применение соединений I для получения таких средств также входят в предмет изобретения.

Способ применения средств, т. е. способ борьбы с вредителями указанных выше типов, может быть различным в зависимости от поставленных целей и может включать в себя распыление, окутывание туманом, рассеивание, протравливание

ние, разбрызгивание или полив. Применение средств борьбы с вредителями упомянутых выше типов также является предметом изобретения. Типовые концентрации применяемых средств лежат в пределах 0,1-1000 частей на миллион, предпочтительно, от 0,1 до 500 частей на миллион активного средства. Количества, затрачиваемые на гектар, составляют, в основном, 1-2000 г активного вещества на гектар, в частности, 10-1000 г/га, преимущественно, 20-600 г/га.

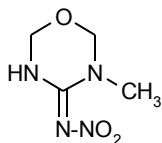
Предпочтительный способ применения средств защиты растений - это нанесение состава на листву (опрыскивание листвы) растений, причем частота применения и наносимые количества должны быть направлены на самого вредителя. Однако активное вещество может попадать и на корневую систему растений (системное действие), когда жидким средством пропитывается место произрастания растений, или же активное вещество вносится в твердом виде в почву, например, в виде гранулята (нанесение на почву). При обработке произрастающих в воде рисовых посадок такой гранулят наносят непосредственно на поля (рисовые чеки).

Представляемые изобретением средства могут быть использованы также для защиты растительного семенного материала, например, семян, клубней, корневищ, саженцев от насекомых-вредителей. При этом семенной материал перед внесением в почву обрабатывают указанным средством (протравливают). Представляемое в изобретении средство может быть использовано для обработки почвы перед посевом путем непосредственного внесения в борозду. Способ обработки элитного растительного материала и обработанный таким образом материал для размножения также составляют предмет изобретения.

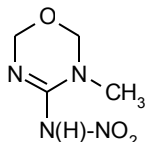
Приведенные ниже примеры более наглядно иллюстрируют предмет изобретения, однако ими изобретение не ограничивается. Температуры даются в градусах Цельсия.

Примеры получения

Пример Н1: 3-метил-4-нитроимино-пергидро-1,3,5-оксадиазин



или 3-метил-4-нитроамино-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазин



Смесь из 20 г N-метил-N'-нитро-гуанидина, 17 г триэтиламина, 100 мл диоксана и 100 мл толуола разбавляют при комнатной температуре

30,5 г параформальдегида, нагревают 16 часов с флегмой, после чего выпаривают под вакуумом. Остаток обрабатывают на хроматографической колонке (силикагель; дихлорметан/метанол (95:5)), получая при этом указанное в заголовке соединение с $t_{\text{пл}}$ 137-139°.

Пример Н2: По методике, аналогичной описанной в примере Н1, можно получить также:

3-этил-4-нитроимино-пергидро-1,3,5-оксадиазин или 3-этил-4-нитроамино-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазин,

4-нитроимино-3-пропил-пергидро-1,3,5-оксадиазин или 4-нитроамино-3-пропил-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазин (смола),

3-бутил-4-нитроимино-пергидро-1,3,5-оксадиазин или 3-бутил-4-нитроамино-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазин ($t_{\text{пл}}$ 80-82°),

3-циклопропил-4-нитроимино-пергидро-1,3,5-оксадиазин или 3-циклопропил-4-нитроамино-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазин,

3-аллил-4-нитроимино-пергидро-1,3,5-оксадиазин или 3-аллил-4-нитроамино-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазин (смола),

4-нитроимино-3-пропаргил-пергидро-1,3,5-оксадиазин или 4-нитроамино-3-пропаргил-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазин ($t_{\text{пл}}$ 102-104°),

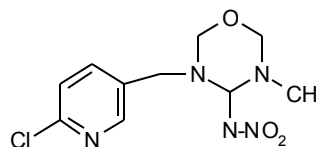
4-цианамино-3-метил-пергидро-1,3,5-оксадиазин или 4-цианамино-3-метил-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазин ($t_{\text{пл}}$ 121-122°),

4-цианамино-3-этил-пергидро-1,3,5-оксадиазин или 4-цианамино-3-этил-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазин,

4-цианамино-3-циклопропил-пергидро-1,3,5-оксадиазин или 4-цианамино-3-циклопропил-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазин и

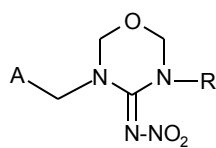
4-нитроимино-3-(2-фенилэтил)-пергидро-1,3,5-оксадиазин или 4-нитроамино-3-(2-фенилэтил)-1,2,3,6-тетрагидро-1,3,5-оксадиазин ($t_{\text{пл}}$ 123-125°).

Пример Н3: 5-(2-хлорпирид-5-илметил)-3-метил-4-нитроимино-пергидро-1,3,5-оксадиазин (Таблица 1, соединение № 1.2).



Смесь из 1,44 г 3-метил-4-нитроимино-пергидро-1,3,5-оксадиазины, 2,2 г 2-хлор-5-хлорметилпиридина, 3,7 г карбоната калия и 20 мл N,N-диметилформамида нагревают в течение 4 часов до 50°, фильтруют, фильтрат выпаривают в ротационном испарителе под вакуумом, а остаток очищают методом хроматографии [силикагель; дихлорметан/метанол (95:5)]. Получают указанное в заголовке соединение $t_{\text{пл}}$ 116-118°.

Пример Н4: По аналогичной методике, что и в примерах Н1-Н3 можно получить и другие соединения, приведенные в таблицах 1 и 2. В графе "Физические данные" указанных таблиц температурные значения представляют собой точки плавления соответствующих соединений.



Соединение №	A	R	Физические данные
1.1		CH ₃	
1.2		CH ₃	116-118°
1.3		CH ₃	132-134°
1.4		CH ₃	210° (Разложение)
1.5		CH ₃	188-191°
1.6		CH ₃	
1.7		CH ₃	199° (Разложение)
1.8		CH ₃	141-144°
1.9		C ₂ H ₅	
1.10		C ₂ H ₅	
1.11			
1.12			

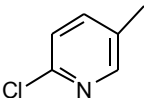
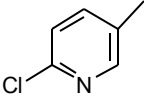
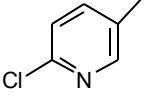
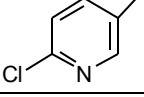
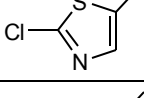
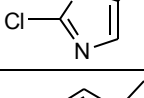
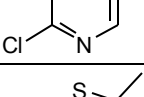
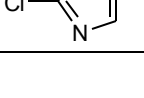
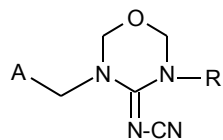

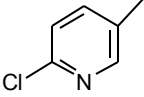
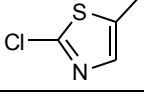

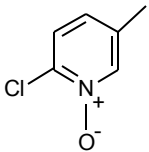
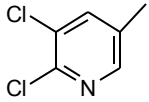
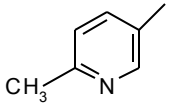
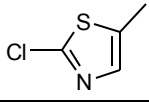
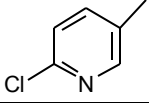
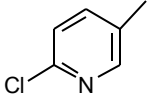
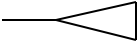
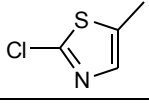
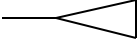
Соединение №	A	R	Физические данные
1.13		n-C ₃ H ₇	Смола
1.14		n-C ₄ H ₉	Смола
1.15		Аллил	Смола
1.16		Пропаргил	103-108°
1.17		n-C ₄ H ₉	71-73°
1.18		Пропаргил	176°
1.19		CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅	Смола
1.20		CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅	Смола

Таблица 2



Соединение №	A	R	Физические данные
2.1		CH ₃	
2.2		CH ₃	108-109°
2.3		CH ₃	92-93°
2.4		CH ₃	

Соединение №	A	R	Физические данные
2.5		CH ₃	
2.6		CH ₃	
2.7		CH ₃	
2.8		C ₂ H ₅	
2.9		C ₂ H ₅	
2.10			
2.11			

Варианты составов (%=вес.%)

Пример F1:

Концентрат эмульсии	а)	б)	в)
Активное вещество № 1.2	25%	40%	50%
Додецилбензолсульфонат кальция	5%	8%	6%
Полиэтиленгликолевый эфир касторового масла (36 моль ЭО)	5%	-	-
Трибутилфенолполиэтиленгликолевый эфир (30 моль ЭО)	-	12%	4%
Циклогесанон	-	15%	20%
Смесь ксилолов	65%	25%	20%

Из таких концентратов путем разбавления водой можно получать эмульсии желаемой концентрации.

Пример F2: Растворы

Активное вещество № 1.3	а)	б)	в)	г)
Этиленгликольметил-овый эфир	80%	10%	5%	95%
Полиэтиленгликоль (моль.вес 400)	20%	-	-	-
N-метил-2-пирролидон	-	70%	-	-
Эпоксидированное масло кокосового ореха	-	20%	-	-
Бензин (диапазон кипения 160-190°C)	-	-	1%	5%
	-	-	94%	-

Растворы применяют в виде мельчайших капель.

Пример F3: Гранулят

Активное вещество № 1.2	а	б)	в)	г)
Каолин	5%	10%	8%	21%
Высокодисперсная кремниевая кислота	94%	-	79%	54%
Аттапульгит	1%	-	13%	7%
	-	90%	-	18%

Активное вещество растворяют в дихлорметане, распыляют на носитель, после чего под вакуумом выпаривают растворитель.

Пример F4: Распыляемое

Активное вещество № 1.2	а)	б)
Высокодисперсная кремниевая кислота	2%	5%
Тальк	1%	5%
Каолин	97%	-
	-	90%

Готовое к употреблению распыляемое средство получают путем внутреннего перемешивания вещества-носителя с активным веществом.

Пример F5: Разбрызгиваемое

Активное вещество № 1.2	а)	б)	в)
Лигнинсульфонат натрия	25%	50%	75%
Лаурилсульфонат натрия	5%	5%	-
Диизобутилнафталинсульфонат натрия	3%	-	5%
Октилфенолполиэтиленгликолевый эфир (7-8 моль ЭО)	-	6%	10%
	-	2%	-

Высокодисперсная кремниевая кислота	5%	10%	10%
Каолин	62%	27%	-

Активное вещество смешивают с добавками и тщательно перемалывают в специальной мельнице. Получают разбрызгиваемое средство, которое можно разбавлять водой до получения суспензии любой желаемой концентрации.

Пример F6: Концентрат эмульсии

Активное вещество № 1.3	10%
Октилфенолполиэтиленгликолевый эфир (4-5 моль ЭО)	3%
Додецилбензолсульфонат кальция	3%
Полигликолевый эфир касторового масла (36 моль ЭО)	4%
Циклогексанон	30%
Смесь ксилолов	50.

Из этого концентрата путем разбавления водой можно получить суспензии любой желаемой концентрации.

Пример F7: Распыляемое средство

	a)	b)
Активное вещество № 1.2	5%	8%
Тальк	95%	-
Каолин	-	92%

При смешивании активного вещества с носителем (наполнителем) и перемалывании смеси в предназначенной для этой цели мельнице получают готовое к употреблению распыляемое средство.

Пример F8: Экструдированный гранулят

Активное вещество № 1.3	10%
Лигнинсульфонат натрия	2%
Карбоксиметилцеллюлоза	1%
Каолин	87%.

Активное вещество смешивают с добавками, перемалывают и увлажняют водой. Затем смесь пропускают через экструдер с получением гранул, которые высушивают в потоке воздуха.

Пример F9: Гранулят с покрытием

Активное вещество № 1.2	3%
Полиэтиленгликоль (моль. вес 200)	3%
Каолин	94%

Мелко размельченное активное вещество в мешалке равномерно наносят на увлажненный полиэтиленгликолем каолин. Получают непылящий гранулят в оболочке.

Пример F10 Концентрат суспензии

Активное вещество № 1.3	40%
Этиленгликоль	10%
Нонилфенолполиэтиленгликолевый эфир (15 моль ЭО)	6%
Лигнинсульфонат натрия	10%
Карбоксиметилцеллюлоза	1%
36%-ный водный раствор формальдегида	0,2%
Силиконовое масло в виде 75%-ной водной эмульсии	0,8%
Вода	32%

Проводят внутреннее перемешивание мелко перемолотого активного вещества с добавками. Получают концентрированную суспензию, из которой путем разбавления водой можно получить суспензии любой желаемой концентрации.

Биологические примеры (% - весовой процент, если не указано иное)

Пример B1: Действие против *Anthonomus grandis*

Молодые растения хлопчатника опрыскивают водной эмульсией, содержащей 400 частей на миллион активного вещества. После высушивания нанесенного слоя растения заселяют 10 взрослыми особями *Anthonomus grandis* и помещают (одевают) в пластиковый пакет. Через три дня производят оценку. Сравнив количество погибших жуков и пораженного хлопчатника в обработанных и не обработанных растениях, определяют процентное сокращение популяции и процентное соотношение пораженных растений (т. е. % активности).

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.2, 1.3, и 2.3 обнаруживают активность более 80%.

Пример B2: Действие против *Aphis craccivora*

Зародыши (побеги) гороха инфицируют *Aphis craccivora*, после чего опрыскивают рабочим раствором, содержащим 400 частей на миллион активного вещества и выдерживают при температуре 20°C. Через 3-6 дней проводят оценку. Сравнив количество тли (погибшей) на обработанных и не обработанных растениях, определяют процентное сокращение популяции (% активности).

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.2, 1.15, 2.2 и 2.3 показывают активность более 80%.

Пример B3: Активность против *Bemisia tabaci*

Растения фасоли низкокустовой помещают в марлевые клетки и заселяют взрослыми особями *Bemisia tabaci*. После проведения кладки яиц насекомых удаляют. Через 10 дней растения с находящимися на них личинками опрыскивают водным раствором эмульсии, содержащей 400 частей на миллион активного вещества. Еще через 14 дней определяют процент вылупления насекомых из яиц в сравнении с необработанной контрольной группой.

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.2 и 1.3 показывают активность более 80%.

Пример B4: Действие против *Ctenocephalides felis* (системное)

Двадцать взрослых особей блох *Ctenocephalides felis* помещают в круглые, закрытые с обеих сторон марлевой повязкой клетки. На клетку ставят емкость, закрытую с нижней стороны специальной проницаемой пленкой, содержащую кровь, в которую вводят 5 частей на миллион активного вещества с постоянной температурой 37°. Блохи высасывают кровь через проницаемую мембрану. Через 24 и 48 часов проводят оценку. Сравнив количество погибших блох, высасывающих обработанную и необработанную кровь, определяют процентное сокращение популяции (% активности). Через 24 часа после обработки кровь заменяют на новую, также обработанную активным веществом.

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.2 и 1.3 показывают активность более 80%.

Пример В5: Действие против *Diabrotica balteata*

Зародыши (ростки) кукурузы опрыскивают водным раствором эмульсии, содержащим 400 частей на миллион активного вещества. После просушивания нанесенного слоя ростки заселяют 10 личинками *Diabrotica balteata* на второй стадии развития и закрывают пластиковым пакетом. Через 6 дней проводят оценку. Сравнив количество погибших личинок на обработанных и необработанных растениях, определяют количество (в %) сокращения популяции в сравнении с необработанными растениями.

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.2, 1.3, 1.5 и 2.3 показывают активность более 80%.

Пример В 6: Активность против *Heliothis virescens*

Молодые растения сои опрыскивают водным раствором эмульсии, содержащим 400 частей на миллион активного вещества. После просушивания нанесенного слоя растения заселяют 10 гусеницами *Heliothis virescens* на первой стадии развития. Через 6 дней производят оценку. Сравнив количество погибших гусениц и пораженных растений между обработанными и необработанными растениями, определяют процентное сокращение популяции и процент нанесенного ущерба (% активности).

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.2 и 1.3 показывают активность более 80%.

Пример В7: Активность против *Heliothis virescens* (ови-/ларвицид)

Отложенные на хлопчатнике яички *Heliothis virescens* опрыскивают водной эмульсией, содержащей 400 частей на миллион активного вещества. Через 8 дней проводят оценку, определяя процент вылупления яиц и степень выживания гусениц в сравнении с необработанными контрольными группами растений (% сокращения популяции).

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте.

Пример В8: Активность против *Myzus persicae*

Ростки гороха инфицируют *Myzus persicae*, затем опрыскивают водным раствором, содержащим 400 частей на миллион активного вещества и выдерживают при 20°C. Через 3 и 6 дней проводят оценку. Сравнив количество погибшей тли на обработанных и необработанных растениях, определяют процентное сокращение популяции (% активности).

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.2 и 1.3 показывают активность более 80%.

Пример В9: Активность против *Myzus persicae* (системное)

Ростки гороха инфицируют *Myzus persicae*, затем ставят корнями в распыляемый раствор, содержащий 400 частей на миллион активного вещества, и выдерживают при 20°C. Через 3 и 6 дней проводят оценку. Сравнив количество погибшей тли на обработанных и необработанных растениях, определяют процентное сокращение популяции (% активности).

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.2, 1.3 и 1.5 показывают активность более 80%.

Пример В10: Активность против *Nephotettix cincticeps*

Рисовые растения опрыскивают водным раствором эмульсии, содержащим 400 частей на миллион активного вещества. После высушивания нанесенного слоя растения заселяют личинками на второй и третьей стадиях развития. Через 21 день проводят оценку. Сравнив количество выживших цикад на обработанных и необработанных растениях, определяют процентное сокращение популяции (% активности).

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.2, 1.3 и 1.5 показывают активность более 80%.

Пример В 11: Активность против *Nephotettix cincticeps* (системное)

Горшки с рисовыми растениями ставят в раствор эмульсии, содержащий 400 частей на миллион активного вещества. Затем растения заселяют личинками на второй и третьей стадиях развития. Через 6 дней проводят оценку. Сравнив количество цикад на обработанных и необработанных растениях, определяют процентное сокращение популяции (% активности).

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.3, 1.5, 1.13 и 1.15 проявляют активность более 80%.

Пример В12: Активность против *Nilaparvata lugens*

Горшочки с растениями риса обрабатывают водным раствором эмульсии, содержащей 400 частей на миллион активного вещества. После просушивания нанесенного слоя растения заселяют личинками цикад на второй и третьей стадиях развития. Через 21 день проводят оценку. Сравнив количество выживших цикад на обработанных и необработанных растениях, определяют процентное сокращение популяции (% активности).

Соединение таблиц 1 и 2 показывает высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.2, 1.3, 1.5, 1.8 и 2.3 показывают активность более 80%.

Пример В13: Активность против *Nilaparvata lugens* (системная)

Горшочки с рисовыми растениями ставят в водный раствор эмульсии, содержащей 10 частей на миллион активного вещества. Затем растения заселяют личинками на второй и третьей стадиях развития. Через 6 дней проводят оценку. Сравнив количество цикад на обработанных и необработанных растениях, определяют процентное сокращение популяции (% активности).

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединения №№ 1.2, 1.3, 1.4, 1.13, 1.15, 2.2 и 2.3 показывают активность более 80%.

Пример В14: Активность против *Blattella germanica*

В чашку Петри наливают такое количество активного вещества в растворе ацетона (0,1%), чтобы его количество соответствовало 1 г/м². Когда

растворитель улетучивается, в чашку помещают 10 куколок *Blatella germanica* (последняя стадия развития) и в течение 2 часов подвергают действию испытуемого вещества. Затем подвергают наркотическому действию CO₂, помещают в чистую чашку Петри и выдерживают при 25°C и 70%-ной влажности в темноте. Через 48 часов определяют инсектицидное действие, выявляя степень смертности.

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединение 1.3 показывает активность более 80%.

Пример В15: Активность против *Lucilia cuprina*
30-50 штук свежесложенных яиц *Lucilia cuprina* помещают в пробирки, в которые предварительно налито 4 мл питательной среды с 1 мл испытуемого вещества, содержащего 16 частей на миллион активного вещества. После заражения культурной средой пробирки закрывают ватной пробкой и выдерживают в инкубаторе в течение 4 дней при 30°C. В необработанной среде к этому моменту развиваются личинки длиной примерно 1 см (3 стадия развития). Если испытуемое веще-

ство активно, то личинки к этому времени либо погибают, либо количество их в значительной степени сокращается. Оценку проводят через 96 часов.

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединение 1.3 показывает активность более 80%.

Пример В16: Активность против *Musca domestica*

Кусочки сахара обрабатывают таким количеством испытуемого вещества в растворе, чтобы концентрация его в сахаре после выдерживания в течение ночи составила 250 частей на миллион. Обработанный таким образом сахар с помощью ватного тампона с нанесенным на него 10 особями, устойчивыми к ОР штамма *Musca domestica*, кладут на алюминиевую тарелку. Последнюю прикрывают химическим стаканом и выдерживают при 25°C. Через 24 часа определяют степень смертности насекомых.

Соединения таблиц 1 и 2 показывают высокую активность в этом тесте. В частности, соединение № 1.3 показывает активность более 80%.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
