

(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám

202365 B

(22) Bejelentés napja: 1986. 02. 03. (21) (5815/89)

Bejelentés elsőbbsége: (33) JP
(32) 1985. 10. 03.
(31) Sho 60-215082

(40) Közzététel napja: 1987. 06. 29.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1991. 03. 28.

(51)

NSZO_s
A01N 43/50
A01N 43/54
A01N 43/40
C07D 401/06

(72) Feltaláló(k):
SHIOKAWA, Kozo Kanagawa-ken
TSUBOI, Shinichi
KAGABU, Shinzo
MORIYA, Koichi Tokió, JP

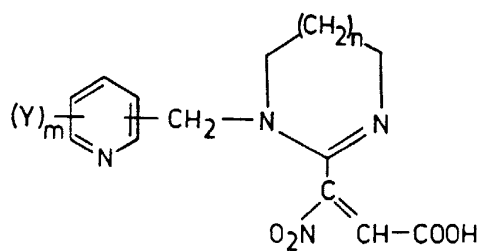
(73) Szabadalmas:
Nihon Tokushu Noyaku Seizo K.K. Tokió, JP

(54) NITRO-METILÉN-SZÁRMAZÉKOT TARTALMAZÓ INSZEKTICID KÉSZÍTMÉNY ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAG ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány hatóanyagként (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó inszezticid készítményekre és az (I) általános képletű vegyületek előállítására vonatkozik. Az (I) általános képletben
n értéke 0 vagy 1,
m értéke 0 vagy 1,
Y jelentése halogénatom.

A leírás terjedelme: 8 oldal, 2 ábra



HU 202365 B

A találmány új nitro-metilén-származékokat tartalmazó inszekticid készítményekre és ilyen vegyületek előállítására vonatkozik.

Ismert, hogy bizonyos nitro-metilén-származéknak, így például az 1-benzil-2-(nitro-metilén)-tetrahidropirimidin-nek (2 514 402 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás) inszekticid hatása van, míg bizonyos triazolin-származékok bélrendszeri daganatokkal szembeni (tumor-ellenes) hatással rendelkeznek (196 877/1984 számú japán nyilvánosság-rahozatali irat).

Az 1-benzil-2-(nitro-imino)-imidazolidint a Can. J. Chem. 39, 1878-1796 irodalmi hely ismerteti.

Azt tapasztaltuk, hogy a (I) általános képletnek megfelelő új vegyületeknek inszekticid hatása van. Az (I) általános képletű 3-nitro-3-[1-(piridil-metil)-(1H,4H,5H,6H-tetrahidropirimidin-(vagy 2-imidazolin)-2-il)]-akrilsav-származékokban

n értéke 0 vagy 1,

m értéke 0 vagy 1,

Y jelentése halogénatom.

A találmány szerinti eljárással az (I) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy egy (II) általános képletű 1-(piridil-metil)-2-(nitro-metilén)-hexahidropirimidin – vagy -2-imidazolin-vegyületet – a képletben n, m, és Y jelentése a fenti – glioxilsavval reagáltatunk.

A találmány szerinti eljárásnál kiindulási vegyületeként alkalmazott (II) általános képletű vegyületek szintén új vegyületek, részletesen a jelen bejelentéssel azonos elsőbbségű, 200 654 lajstromszámú magyar szabadalmi leírásban vannak ismertetve.

A találmány szerinti eljárást előnyösen oldószer jelenlétében végezzük, erre a célra bármely ismert szerves oldószer alkalmazható, így például a következők: adott esetben klórozott alifás, alicikusos vagy aromás szénhidrogének, így például hexán, ciklohexán, petroléter, ligroin, benzol, toluol, xilol, metilén-klorid, kloroform, szén-tetraklorid, etilén-klorid, triklor-etilén, klór-benzol; éterek, így például dietil-éter, metil-etil-éter, diizopropil-éter, dibutil-éter, dipropil-éter, dioxán vagy tetrahidrofurán; nitrilek, így például acetonitril, propionitril vagy akrilnitril; alkoholok, így például metanol, etanol, izopropanol, butanol vagy etilén-glikol; savamidok, így például dimetil-formamid vagy dimetil-acetamid; szulfonok vagy szulfidok, így például dimetil-szulfoxid vagy szulfolán; valamint bázisok, így például piridin.

A találmány szerinti eljárást széles hőmérséklet-tartományban végezhetjük, előnyösen 0 °C és 50 °C közötti hőmérsékletet és normál nyomást alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárással előállíthatjuk az (I) általános képletű vegyületek sóit is, így például szervesetlen vagy szerves savakkal képzett sóit, továbbá szulfonátjait vagy fémsóit is.

A találmány szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületek kiváló inszekticid hatással rendelkeznek és így előnyösen alkalmazhatók a legkülönbözőbb rovarok, így például szívó- és csípőrovarok, valamint egyéb növényparaziták és egészségkárosító és tárolt takarmányokat károsító kártevők pusztítására.

Példaképpen felsoroljuk a következő kártevőket: Coleopterous rovarok: *Callosobruchus chinensis*, *Sitophilus zeamais*, *Tribolium castaneum*, *Epilachna*

vigitochtomaculata, *Agriotes fuscicollis*, *Anomala rufocuprea*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Diabrotica* spp., *Monochamus alternatus*, *Lissorhoptrus oryzophilus* és *Lytus brunneus*.

- 5 *Lepidopterous rovarok*: *Lymantria dispar*, *Malacosoma neustria*, *Pieris rapae*, *podoptera litura*, *Mamestra brassicae*, *Chilo suppressalis*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia cautella*, *Adoxophyes orana*, *Carpocapsa pomonella*, *Agrotis fucosa*, *Galleria mellonella*, *Plutella maculipennis*, és *Phyllocnistis citrella*.

- 10 *Hemipterous rovarok*: *Nephotettix cincticeps*, *Nilaparvata lugens*, *Pseudococcus comstocki*, *Unaspis yononensis*, *Myzus persicae*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Rhopalosiphum pseudobrassicae*, *Stephanitis nashii*, *Nazara* spp., *Cimex lectularius*, *Trialeurodes vaporariorum*, és *Psylla* spp.

- 15 *Orthopterous rovarok*: *Blatella germanica*, *Periplaneta americana*, *Crylotalpa africana* és *Locusta migratoria migratoriodes*.

- 20 *Isopterous rovarok*: *Deocutermes separatus* és *Coptotermes formosanus*.

- Dipterous rovarok*: *Musca domestica*, *Aedes aegypti*, *Hylemia platura*, *Culex pipiens*, *Anopheles sinensis* és *Culex tritaeniorhynchus*.

- 25 Az állatgyógyászat területén a találmány szerinti eljárással előállított aktív vegyületek a legkülönbözőbb állatparaziták (endo- és ecto-paraziták), így például rovarok és férgek ellen alkalmazhatók. Ilyenek például a következők:

- 30 *rovarok*: *Gastrophilus* spp., *Stomoxys* spp., *Trichodectes* spp., *Rhodnius* spp. és *Ctenocephalides canis*.

- A találmány szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületeket a szokásos készítmények formájában alkamazzuk, így például oldatok, emulziók, szuszpenziók, porok, habok, paszták, granulátumok, aeroszolok, valamint hatóanyaggal impregnált természetes és mesterséges anyagok, finomkapszulák formájában, továbbá vetőmagokat bevonó készítmények, különböző füstölőkészítmények, valamint ULV hideg és meleg ködkészítmények formájában.

- 40 Ezek a készítmények ismert módon állíthatók elő, például úgy, hogy hatóanyagokat a szilárd vagy folyékony, vagy cseppfolyósított gáz hordozó-, illetve szaporítóanyaggal elkeverjük, adott esetben emulgeál-, diszpergáló és/vagy habképző-hatású felületaktív anyag jelenlétében. Ha hordozóanyagként vizet alkalmazunk, segédoldószerként szerves oldószer is felhasználható.

- 45 Folyékony hordozóként például a következő anyagok alkalmazhatók: aromás szénhidrogének, így például xilol, toluol vagy alkil-naftalinok; klórozott aromás vagy alifás szénhidrogének, így például klór-benzol, klór-etilén vagy metilén-klorid; alifás szénhidrogének, így például ciklohexán, vagy paraffinok, így például különböző ásványolajfrakciók; alkoholok, így például butanol vagy glikol, valamint ezek étere, észterei vagy ketonjai, így például acetone, metil-etil-eton, metil-izobutil-eton vagy ciklohexanon; erősen poláros oldószerek, így például dimetil-formamid vagy dimetil-szulfoxid, valamint víz.

- 60 Cseppfolyósított gáz hordozóanyagokon olyan anyagokat értünk, amelyek normál nyomáson és hőmérsékleten gázok, ilyenek például az aeroszol vívőanyagok, például a halogén-szénhidrogének, valamint a bután, propán, nitrogén vagy szén-dioxid.

65

A szilárd hordozóanyagok lehetnek például őrölt, természetes ásványi anyagok, így például kaolin, agyagok, talkum, kréta, kvarc, attapulgit, montmorillonit vagy diatomaföld, továbbá őrölt szintetikus anyagok, így például nagydiszperzitású kovásvav alumínium-dioxid vagy szilikátok. Granulátomok esetében a hordozóanyag lehet például aprított és frakcionált természetes kőzet, így például kalcit, márvány, habkő, szepiolit vagy dolomit, továbbá szerves és szerves őrlemények granulátumai, valamint különböző szerves anyagok granulátumai, így például fűrészpor, kókuszdióhéj, kukoricaszár és dohányaszár granulátum.

Emulgeáló és habképző anyagként alkalmazhatunk különböző nemionos és anionos anyagokat, így például poli(etilén-oxi)-zsírsav-észtereket, poli(etilén-oxi)-zsíralkohol-étereket, így például alkil-aril-polglikol-étereket, alkil-szulfonátokat, alkil-szulfátokat, aril-szulfátokat, aril-szulfonátokat, valamint albumin-hidrolizátumokat. Diszpergálószerként például lignin-szulfitszenylyűgöt vagy metil-cellulózt alkalmazunk.

Ragasztóanyagként például karboxi-metil-cellulózt vagy természetes vagy mesterséges polimereket alkalmazunk por, granulátum vagy latex formájában, így például poli(vinil-alkohol), poli(vinil-acetát).

A készítményekhez színezőanyagokat is adagolhatunk, ilyenek például: a szerves pigmentek, például vas-oxid, titán-oxid vagy berlini kék, továbbá szerves színezékek, így például alizarin-, azo- vagy fém-ftalo-színezékek, így például alizarin-, azo- vagy fém-ftalo-színezékek. Nyomelemként vas-sókat, mangán, bór, réz, kobalt, molibdén, valamint cinksókat alkalmazunk.

A találmány szerinti készítmények általában 0,1–95 t%, előnyösen 0,5–90 t% hatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerinti készítményeket adott esetben összekeverhetjük más ismert hatóanyaggal is, így például inszekticidekkel, attraktánsokkal, sterilizáló szerekkel, akaricidekkel, nematocidekkel, fungicidekkel, növekedésszabályozó szerekkel, valamint herbi-

cidekkel is. Inszekticideként például a következők alkalmazhatók: foszfátok, karbamátok, karboxilátok, klórozott szénhidrogének, fenil-karbamidok, vagy mikroorganizmusok által termelt anyagok.

5 A találmány szerinti készítmények összekeverhetők továbbá aktiváló hatású anyagokkal is, amelyek alatt olyan anyagokat értünk, amelyek növelik a készítmények hatásosságát, anélkül, hogy önmaguk hatásosak lennének.

10 A felhasználásra kerülő készítmények – amelyek lehetnek kereskedelmi készítmények, vagy ezekből nyert felhasználásra kész készítmények – hatóanyag-tartalma 0,0000001 – 90 t% közötti, előnyösen 0,0001 és 1 t% közötti érték.

15 A készítményeket ismert módon a megfelelő formában alkalmazzuk.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületeket tartalmazó készítményeket egészségkárosító rovarok és tárolt termékek rovarkártevői ellen alkalmazva, megállapíthatjuk, hogy kiválóak mind maradék-hatásukat, mind stabilitásukat tekintve meszes anyagokkal szemben.

A következő példákkal a találmányt közelebbről illusztráljuk.

1. példa

(1) képletű vegyület

1,2 g finomra porított 1-(4-piridil-metil)-2-(nitro-metilén)-tetrahidropirimidint 20 ml metanolban oldunk, hozzáadunk 2 csepp koncentrált kénsavat, majd 1,6 g 26 t%-os vizes glioxilsavat, majd a keveréket 3 órán át szobahőmérsékleten keverjük. A pH 7-es értékre való beállítása után a kiváló csapadékot szűrjük, metanollal és éterrel mossuk, szárítjuk. A termék 1,1 g 3-[1-(4-piridil-metil)-1H,4H,5H,6H-tetrahidropirimidin-2-il]-3-nitro-akrilsav, olvadáspontja 150–155 °C (bomlik).

A találmány szerinti eljárással még a következő, (I) általános képletnek megfelelő vegyületeket állítottuk elő:

Vegy. száma	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	L	Hal	
2		H	H	H	–	–	H	H	O	Cl	Cl	
3		H	H	H	–	–	H	H	O	Cl	Cl	
4		H	H	H	–	–	H	H	O	Br	Br	op.: 140–143 °C (bomlik)
5		H	H	H	–	–	H	H	O	Cl	Br	op.: 170–175 °C
6	(2) képletű vegyület											

Biológiai példák

1. példa

Organofosfor készítményekkel szemben rezisztens *Nephotettix cincticeps* kártevő elleni hatás

Oldószer: 3 tömegrész xilol

Emulgeátor: 1 tömegrész poli(oxi-etilén)-alkil-fenil-éter.

60 A vizsgálatokhoz szükséges készítmények előállításához az 1 tömegrész hatóanyagot a fenti oldószerrel és emulgeátorral elkevertünk és vízzel a kívánt koncentrációra hígítottuk.

Vizsgálati eljárás:

65 12 cm átmérőjű cserepekben termesztett 10 cm magas rizsnövényeket 10–10 ml fenti, meghatározott

koncentrációjú készítménnyel bepermetezünk, megszárítjuk és 7 cm átmérőjű és 14 cm magas hálóval letakarjuk, majd 30 nőstény imagót helyezünk minden hálóra. A cserepeket ezután konstans hőmérsékleten tartjuk, majd a 2 nap elteltével az elpusztult egyedeket megszámláljuk és a halálzási arányt megállapítjuk.

8 ppm hatóanyagtartalom esetében a 4. számú vegyület esetében például 100%-os halálzási arányt határoztunk meg.

Az összehasonlító vegyületek esetében a halálzási arány a következő volt:

A-1:	65%	40 ppm hatóanyagmennyiségnél,	
A-2:	40%	200 ppm hatóanyagmennyiségnél és	
	0%	40 ppm hatóanyagmennyiségnél,	
A-3:	0%	200 ppm hatóanyagmennyiségnél és	15
A-4:	30%	200 ppm hatóanyagmennyiségnél.	

Készítmény előállítási példák

1. Permetpor készítmény (Diszpergálható por)

90 t% 1. példa szerinti hatóanyagot elkeverünk 20 1 t% dibutil-naftalinszulfonáttal, 5 t% nátrium-lignoszulfáttal, 2 t% nagydiszperzitású kovasavval és 2 t% természetes közetliszttel és finom porrá őröljük. A kapott poranyagot felhasználáshoz annyi vízzel keverjük el, hogy a kívánt koncentrációjú készítményt nyerjük. 25

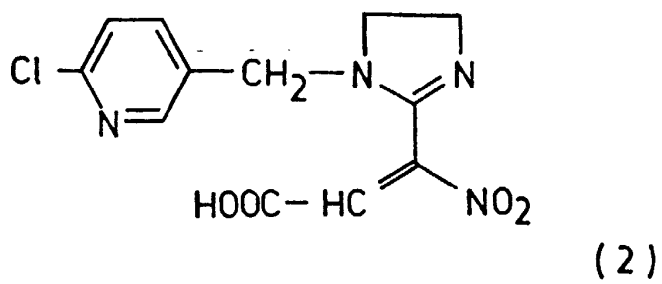
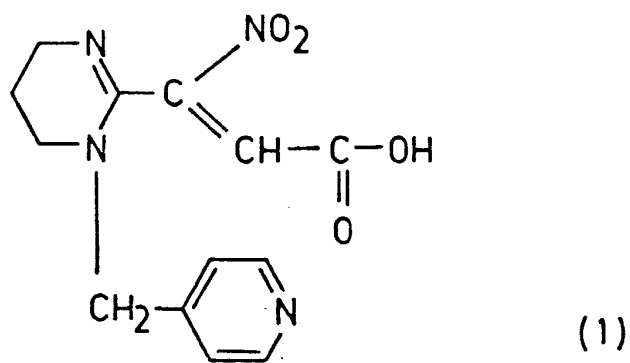
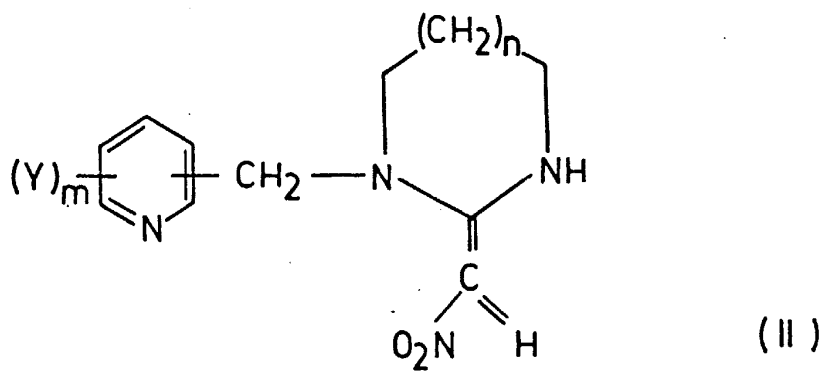
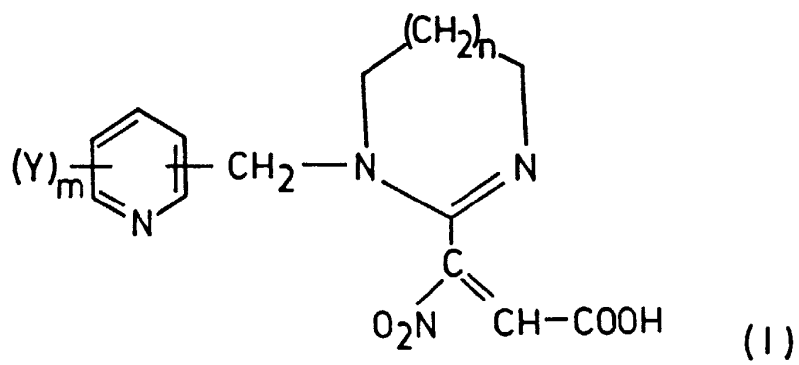
2. Emulgeálható koncentrátum

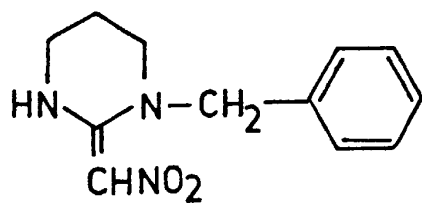
25 t% 4. példa szerinti hatóanyagot feloldunk 55 30 t% xilol és 10 t% ciklohexanon elegyében és hozzáadunk 10 t% dodecil-benzol-szulfonsav-kalciumsó és nonil-fenol-poliglikol-éter keveréket. A kapott kon-

centrátumot felhasználás előtt vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

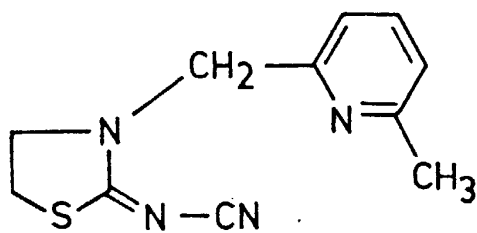
SZABADALMI IGÉNYPONTOK

- 5 1. Inszekticid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,1–95 tömeg% mennyiségben valamely (I) általános képletű 3-nitro-3-[1-(piridil-metil)-(1H,4H,5H,6H-tetrahidropirimidin(vagy -2-imidazolin)-2-il)]-akrilsav-származékot vagy annak sóját – a képletben n értéke 0 vagy 1, m értéke 0 vagy 1, és Y jelentése halogénatom – tartalmazza szilárd hordozóanyaggal, előnyösen természetes közetliszttel vagy ezek összetételének megfelelő szintetikus úton előállított őrleményekkel, folyékony hordozóanyaggal, előnyösen szerves vagy szervesetlen oldószerekkel és/vagy egyéb segédanyaggal, előnyösen anionos vagy nemionos felületaktív anyaggal elkeverve.
- 15 2. Eljárás (I) általános képletű vegyületek és sóik előállítására – a képletben n értéke 0 vagy 1, m értéke 0 vagy 1, Y jelentése halogénatom, *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képletű 1-(piridil-metil)-2-(nitro-metilén)-hexahidropirimidint vagy -2-imidazolint – a képletben n, m és Y jelentése a fenti – glioxilsavval reagáltatunk és kívánt esetben a kapott vegyületet sóvá alakítjuk.

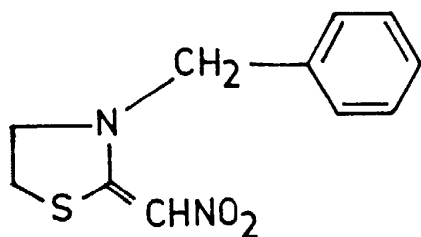




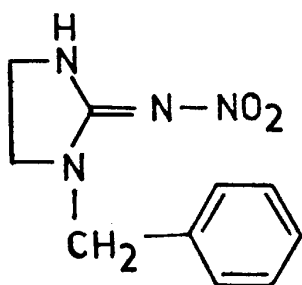
(A-1)



(A-2)



(A-3)



(A-4)