

Даний винахід стосується нових похідних 1-арилпіразолів, які мають певні цінні властивості як пестициди або як проміжні для виготовлення інших пестицидів Крім того, винахід стосується композицій зазначених сполук та способів використання зазначених сполук як проміжних для виготовлення інших пестицидів або для боротьби з членистоногими шкідниками зокрема, застосування зазначених сполук чи композицій у землеробстві або для захисту тварин, зокрема як пестицидів для боротьби з членистоногими.

Міжнародна патентна публікація №WO87/03781 та Європейські патентні публікації №№0295117, 0154115, 0201852 описують 1-(заміщений феніл)піразоли що мають інсектицидні властивості. У тексті цих патентних заявок або виданих за ними патентів також описано попередній рівень техніки.

Міжнародні патентні публікації №№WO93/06089 та WO94/21606 також описують 1(4-SF₅-заміщений феніл)гетероцикли що мають інсектицидні властивості, які можуть бути піролами, а також імідазолами чи піразолами Смисловий зміст цих патентів суттєво не відрізняється від міжнародної патентної публікації WO87/03781 або від Європейської патентної публікації №0295117 оскільки мова йде про піразоли.

Різні піразоли що мають пестицидні властивості, описано у різних патентах чи патентних заявках у Європейських 0418016, 0403309, 0352944, США 5104994, 5079370, 5047550 5232940 4810720, 4804675 5306694 4614533 5187185 5223525 міжнародних WO93/06089, 94/21606.

Внаслідок різноманітності видів шкідників та сільськогосподарських культур і умов ураження культур шкідниками існує потреба у нових сполуках, які мають пестицидні властивості.

Мета даного винаходу - запропонувати нові сполуки сімейства 1-арилпіразолу, що мають пестицидні властивості, разом зі способами їх одержання.

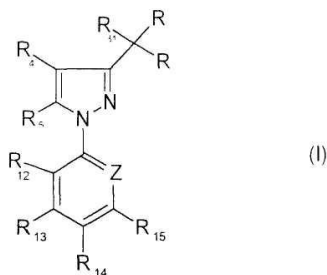
Інша мета даного винаходу - запропонувати пестицидні композиції та способи використання сполук піразолу, що мають пестицидні властивості, проти членистоногих, зокрема, комах, зокрема, для сільськогосподарських чи садових культур, лісівництва ветеринарної медицини чи тваринництва, або для суспільної охорони здоров'я.

Третя мета даного винаходу - забезпечення дуже активних сполук з широким спектром пестицидної активності а також сполук з вибіркою специфічною активністю, наприклад, афіцидальною, мітицидальною, інсектицидною для листя, інсектицидною для ґрунту, системною, антихарчовою чи пестицидною активністю шляхом обробки насіння.

Ці та інші цілі, які досягаються разом або по частинам у даному винаході стануть більш зрозумілими з нижченаведеного опису винаходу.

Винахід охоплює нові хімічні сполуки, що мають інсектицидну, мітицидну, нематодцидну чи протигельмінтну активність.

Винахід стосується сполук, які мають загальну формулу (I)



де

R₃₁ та R₃₂ разом можуть незалежно позначати OR₂₀, S(O)_nR₂₀ або N(R₂₀)(R₂₁) або R₃₁ та R₃₂ можуть також бути з'єднані, утворюючи O[C(R₂₂)(R₂₃)_mO, S(O)_n[C(R₂₂)(R₂₃)_mS(O)_a, O(CH₂)_mS(O)_n, O[C(R₂₂)(R₂₃)_m(NR₂₀), S(O)_n[C(R₂₂)(R₂₃)_m(NR₂₀), NR₂₁[C(R₂₂)(R₂₃)_mNR₂₀, NR₂₁[C(O)(CH₂)_mNR₂₀;

де якщо m більше одиниці, групи [C(R₂₂)(R₂₃)] можуть бути однаковими чи різними;

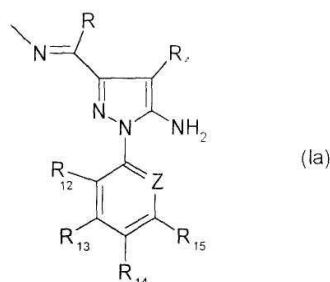
R₂₀, R₂₁ можуть незалежно представляти H, алкіл, арил, бензил, аліл, пропаргіл;

R₂₂, R₂₃ можуть незалежно представляти H; галоген; OH; NH₂; COOR₂₀; C(O)NH₂; C(O)N(R₂₀)(R₂₁); C(S)NH₂; OC(O)N(R₂₀)(R₂₁); CN; NO₂; C(S)N(R₂₀)(R₂₁); алкіл, який може бути необов'язково заміщений OH, NH₂, галогеном CN, NO₂, COOR₂₀, C(O)NH₂ C(S)NH₂; S(O)_b-алкіл; алкокси; S(O)_cR₂₀;

R₄ представляє R₂₆; S(O)_dR₂₆; S(=R₂₇)(=NR₂₈)R₂₆;

R₂₆ представляє алкіл, необов'язково заміщений одним чи кількома галогенами, які можуть бути однаковими чи різними;

R₅ представляє NH₂, алкіламіно, де алкіл може бути заміщений NO₂ галогеном, CN, алкоксикарбонілом, OH, алкокси, алкілтіо, алкілсульфінілом, алкілсульфонілом чи карбамоїлом, або R₅ представляє радикал, що має формулу:



де R₄, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, Z та R₃₃ є ідентичними відповідно до R₄, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, Z та R₃₃ у вищенаведених

формулі (I);

R_{27} представляє NR_{28} , O або одиночну пару електронів;

R_{28} обирають з H; C_1 - C_6 -алкілу; C_1 - C_6 -галоїдалкілу; COR_{24} ; $S(O)_eR_{24}$; $COOR_{24}$; $C(O)N(R_{20})(R_{21})$; $C(O)SR_{24}$; $C(S)OR_{24}$; $SO_2NR_{20}R_{21}$; $P(O)_q(R_{20})(R_{21})$; $P(O)_q(OR_{20})(OR_{21})$; $C(=NR_{20})NR_{20}R_{21}$; $C(=NR_{20})(OR_{21})$; $C(S)N(R_{20})(R_{21})$; $C(O)C(O)R_{20}$; $C(O)C(O)OR_{20}$; $C(O)C(O)NR_{20}R_{21}$ та $C(O)NR_{20}SO_2R_{21}$,
 q дорівнює 0 чи 1;

R_{24} представляє алкіл необов'язково заміщений NO_2 , CN, галогеном, алкокси, аміно, алкоксикарбонілом чи OH;

Z представляє N чи C- R_{16} ;

R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} та R_{16} можуть незалежно представляти H; галоген; SF_3 ; CN; NO_2 ; R_{25} ; $S(O)_fR_{25}$; OH; OR_{25} ; $N(R_{36})(R_{37})$; $CON(R_{25})(R_{37})$; N_3 (азидо);

R_{36} та R_{37} можуть незалежно представляти H, алкіл;

R_{25} може бути алкілом, необов'язково заміщеним одним чи кількома галогенами, які можуть бути однаковими чи різними;

R_{33} представляє C_1 - C_3 -алкіл, необов'язково заміщений одним чи кількома галогенами, NO_2 , алкокси, CN, COOH, COO-алкілом, $C(O)NH_2$;

n, a, b, c, d, e та f незалежно обирають з 0, 1 та 2; i

m представляє ціле число від 1 до 5;

або їх пестицидно активної солі.

Стереоізомери наприклад діастереомери та оптичні ізомери що мають формулу (I) також включені до винаходу.

У цьому опису термін «алкіл», якщо він не розкритий, у загальному випадку позначає алкіл з прямим чи розгалуженим ланцюгом, який має від одного до шести атомів вуглецю. Термін «арил» позначає C_6 - C_{10} -арил, наприклад, феніл чи нафтил який необов'язково несе один чи кілька замісників, обраних з групи, що включає галоген, C_1 - C_6 -алкіл, C_1 - C_6 -алкокси, CN, NO_2 , C_1 - C_6 -галоїдалкіл та C_1 - C_6 -галоїдалкокси.

Кращі сполуки формули (I) включають ті сполуки у яких R_{13} та R_{15} представляють H чи галоген; R_{12} представляє галоген; R_{16} представляє H чи галоген; та або R_{14} представляє галоген SF_5 ; R_{25} ; $S(O)_nR_{25}$ або OR_{25} . Сполуки у яких R_{12} представляє хлор; R_{13} та R_{15} представляють H; R_{14} представляє CF_3 , i Z представляє C-Cl є найкращими.

Кращими є також сполуки формули (I) у яких R_4 представляє $S(O)_nR_{26}$ i Z представляє C- R_{16} .

Символ m краще позначає 2, 3 або 4, ще краще 2 чи 3, найкраще 2.

Іншими кращими сполуками формули (I) є такі, у яких:

R_{26} представляє CH_3 чи CH_2CH_3 ; Z представляє C- R_{16} ; R_{13} та R_{15} представляють H; R_{12} представляє галоген; R_{16} представляє H або галоген; R_{14} представляє CF_3 , OCF_3 , SF_5 та/або R_{33} представляє CH_3 .

Ще кращими сполуками формули (I) є такі, у яких:

R_{31} та R_{32} можуть незалежно представляти OCH_3 ; OC_2H_5 ; SCH_3 ; SC_2H_5 ;

R_{31} та R_{32} можуть також бути з'єднані з утворенням OCH_2CH_2O ; $O(CH_2)_3O$; $S(CH_2)_2S$; $S(O)(CH_2)_2S$; $S(O)(CH_2)_2S(O)$; $S(O)_2(CH_2)_2S(O)$; $S(O)_2(CH_2)_2S(O)_2$; $S(CH_2)_2O$; $S(O)(CH_2)_2O$; $S(O)_2(CH_2)_2O$; $O(CH_2)[CH(CH_2OH)]O$; $O(CH_2)[C(CH_2OH)(CH_2OH)]O$; $OCH(COOC_2H_5)CH(COOC_2H_5)O$; $OCH_2C(COOC_2H_5)(COOC_2H_5)CH_2O$; $OCH_2C(COOC_2H_5)(COOC_2H_5)CH_2O$; $OCH_2CH(CH_3)O$; SCH_2CH_2NH ; $OCH_2CH(CH_2CH_2OH)O$ або $OCH_2C(CH_2OH)_2CH_2O$; $O(CH_2)CH(CH_2SCH_3)O$; $O(CH_2)CH(CH_2SOCH_3)O$;

краще, коли

R_4 представляє $S(O)_nR_{26}$, R_{26} представляє CH_3 або CH_2CH_3 ; Z представляє C- R_{16} ; R_{13} та R_{15} представляють H; R_{12} представляє галоген; R_{16} представляє H або галоген; R_{14} представляє CF_3 , OCF_3 , SF_5 i R_{33} представляє CH_3 .

Краще сполуки формули (I) мають одну чи кілька таких відмінностей у яких:

R_{12} представляє галоген;

X представляє C-Cl;

R_{13} та R_{15} представляють H;

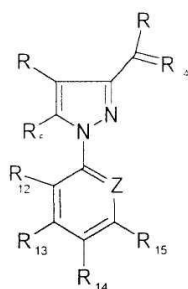
R_{14} представляє CF_3 чи SF_5 ;

R_5 представляє NH_2 , CH_3NH або CH_3CH_2NH ;

R_4 представляє $CH_3S(O)$, $CH_3S(O)_2$ або CH_3S ;

R_{31} та R_{32} представляють OMe або зв'язані з утворенням OCH_2CH_2O ; $OCH_2CH(CH_3)O$; $S(CH_2)_2S$; $S(O)(CH_2)_2S$; $S(O)(CH_2)_2S(O)$; $S(O)_2(CH_2)_2S(O)_2$; $O(CH_2)[CH(CH_2OH)]O$; SCH_2CH_2NH ; $O(CH_2)CH(CH_2SCH_3)O$; $O(CH_2)CH(CH_2SOCH_3)O$.

Сполуки загальної формули (I) можуть бути одержані реакцією сполук загальної формули (II):



(II)

де R_4 , R_5 , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , Z та R_{33} є такими, як визначено вище, i R_{34} представляє кисень чи сірку,

зі сполукою формули (III) яка має принаймні одну реакційноздатну функціональну групу обрану з групи що

включає спирт, тіол, первинний амін та вторинний амін інакше кажучи,

спирт загальної формули $R_{20}OH$;

тіол загальної формули $R_{20}SH$;

амін загальної формули $HN(R_{20})(R_{21})$;

або сполуку формули:

$HO[C(R_{22})(R_{23})]_mOH$; $HS[C(R_{22})(R_{23})]_mSH$; $HO[C(R_{22})(R_{23})]_mSH$; $HO[C(R_{22})(R_{23})]_mN(R_{20})H$;
 $HS[C(R_{22})(R_{23})]_mN(R_{20})H$ або $NHR_{20}[C(R_{22})(R_{23})]_mNHR_{21}$, де R_{22} та R_{23} можуть бути однаковими чи різними і R_{20} та R_{21} можуть бути однаковими чи різними.

Реакція сполуки (II) зі сполукою (III) може бути здійснена шляхом прямої взаємодії сполук формули (II) та сполук формули (III) у рідкому середовищі при температурі в інтервалі від приблизно $-35^{\circ}C$ до приблизно $250^{\circ}C$ краще від приблизно $-10^{\circ}C$ до приблизно $150^{\circ}C$. Видалення води є бажаним. Рідке середовище може бути забезпеченим за допомогою чи то реагенту, чи то розчинника. Можливими розчинниками для реакції можуть бути органічні розчинники, що включають спирти, такі як метанол, етанол, ізопропанол; прості ефіри, такі як діетиловий ефір, тетрагідрофуран, діоксан, диметоксіетан; нітрили, такі як ацетонітрил; ароматичні розчинники, такі як толуол, бензол, хлорбензол; галоген алкіли, такі як хлороформ, метиленхлорид; аміді, такі як диметиламід; кетони, такі як ацетон, метилізобутилкетон; складні ефіри, такі як етилацетат. Кількість реагенту звичайно становить від приблизно 50% до приблизно 200% від того що потрібно за реакцією (за винятком випадку, коли реагент використовується як розчинник, коли кількість реагенту може бути значно вище). Реакцію можна вести без каталізатора і у присутності кислотного каталізатора. Кислотним каталізатором може бути неорганічна кислота, така як хлористоводнева кислота, сірчана кислота; і органічна кислота, така як оцтова кислота, мурашина кислота, п-толуолсульфокислота; кислоти Льюїса, такі як хлористе залізо(III), хлористий амоній, трифтористий бор, хлористий алюміній, йодистий цинк, хлористий цинк; кислі іонообмінні смоли, глини, такі як монтморилоніт.

У способі який описано у попередньому абзаці коли у вихідній речовині формули (II) R_5 представляє $-NH_2$ і R_{34} представляє кисень, на додаток до утворення сполуки формули (I), у якій R_5 представляє $-NH_2$, при реакції з другою молекулою вихідної речовини формули (II) може утворюватись сполука формули (I), у якій R_5 представляє радикал формули (Ia), наведеної тут вище. Обидва продукти є активними як пестициди.

Сульфоксидні та сульфонові сполуки формули (I), іншими словами, ті, у яких n, a, b, c, d, e або f дорівнюють 1 чи 2, можуть бути також одержані шляхом окиснення відповідного сульфїду при використанні придатних окисників які включають, але не обмежені цим, перекис водню, перекис трет-бутилу перкислоти, такі як мета-хлорпербензойна кислота, ацилнітри, такі як ацетилнітри; та інші неперекисні агенти, такі як періодат натрію, перборат натрію, окис магнію, перманганат калію, N-бромсукцинімід, краще перекис водню та періодат натрію.

У випадках, таких як оксикетальсульфід, де потрібні м'які умови реакції кращим агентом сульфоокиснення є періодат натрію.

Наступні приклади ілюструють, але не обмежують, винахід.

Приклад 1. Одержання 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-[(1,1-диметокси)етил]-4-метилтіо-1H-піразолу

Суміш 2,0г (0,0052моль) 3-ацетил-5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-4-метилтіо-1H-піразолу, 1,7мл (0,0156моль) триметилортоформату, 0,060г (0,0003моль) моногідрату пара-толуолсульфокислоти та 10мл метанолу нагрівали при $40^{\circ}C$ протягом приблизно 8 годин, після чого залишали на 64год при $20^{\circ}C$. Суміш змішували з насиченим розчином $NaHCO_3$, екстрагували дихлорметаном, послідовно сушили, фільтрували, випарювали та хроматографували на силікагелі. Одержували 0,59г вказаної у заголовку сполуки що мала температуру плавлення біля $149^{\circ}C$.

Приклад 2. Одержання 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-(2-метил-1,3-діоксалан-2-іл)-4-метилтіо-1H-піразолу

суміш 10,0г (26,03ммоль) [2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-ацетил-4-метилтіо-1H-піразолу, 1,94г (31,23ммоль) 1,2-етандюлу, 0,49г (2,6ммоль) п-толуолсульфокислоти та 500мл бензолу нагрівали до дефлегмації з видаленням води на протязі 10год. суміш змішували з водним розчином бікарбонату натрію. Органічний шар промивали насиченим водним розчином хлористого калію і потім послідовно сушили, упарювали і хроматографували. Одержували 2,33г вказаної у заголовку сполуки (температура плавлення біля $143^{\circ}C$)

Приклад 3. Одержання 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-(2-метил-1,3-діоксалан-2-іл)-4-метилсульфініл-1H-піразолу

До розчину 244 мікролітрів 0,5M періодату натрію у 2,5мл метанолу при $0^{\circ}C$ додавали 500мг сполуки №2. Суміш перемішували при $0^{\circ}C$ протягом 20хв. і потім залишали на 10 годин при $20^{\circ}C$. Суміш послідовно екстрагували метиленхлоридом та водою, розділяли, сушили і упарювали, щоб одержати вказану у заголовку сполуку. Мас-спектральний аналіз дав $M+H = 444$ (молекулярна маса речовини - 443).

Приклад 4. Одержання 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-(2-метил-1,3-дитіолан-2-іл)-4-метилтіо-1H-піразолу

Суміш 1г (2,60ммоль) 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-ацетил-4-метилтіо-1H-піразолу, 0,26мл (3,10ммоль) 1,2-етандюлу, 0,084г (0,5ммоль) хлористого заліза(III) та 25мл метиленхлориду перемішували при $20^{\circ}C$ у інертній атмосфері протягом 6 діб. Суміш упарювали і хроматографували одержуючи 100мг вказаної у заголовку сполуки у вигляді жовтого масла. Мас-спектральний аналіз дав молекулярну масу 460.

Приклад 5. Одержання 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-(2-метил-1,3-діоксалан-2-іл)-4-метилтіо-1H-піразолу

Суміш 1г (2,5ммоль) 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-ацетил-4-метилсульфініл-1H-піразолу, 0,284г (2,5ммоль) 2-амінетантіолгідрохлориду, 348 мікролітра (2,50ммоль) триетиламіну 50мг п-толуолсульфокислоти та 30мл бензолу нагрівали до дефлегмації з видаленням води протягом ночі. Суміш

послідовно охолоджували, фільтрували, упарювали і хроматографували, одержуючи 20мг вказаної у заголовку сполуки у вигляді білої твердої речовини, температура плавлення 85°С.

Приклад 6. Одержання 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-(2-метил-1,3-оксатіолан-2-іл)-4-метилсульфоніл-1Н-піразолу

До перемішаного розчину 54,34г (0,131моль) 3-ацетил-5-аміно-1-[2 6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-4-метилсульфоніл-1Н-піразолу у 500мл діоксану додавали послідовно 36,7мл (0,522моль) меркаптоетанолу, 71,1 грам безводного хлористого цинку та 62,1 грам (0,522моль) безводного сульфату натрію при охолодженні до 0°С у бані з льодом. Суміш потім перемішували приблизно 17 годин даючи їх нагрітись до кімнатної температури. Суміш фільтрували для видалення солей, фільтрат концентрували при зниженому тиску і розводили 40мл ацетонітрилу, відбираючи продукт фільтрацією при 35°С. Далі фільтрат розводили ацетонітрилом, щоб одержати другий відбір продукту. Об'єднані відбори 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-(2-метил-1,3-оксатіолан-2-іл)-4-метилсульфоніл-1Н-піразолу дали 30,53 грам речовини, що мала температуру плавлення 201°С Цю сполуку позначали далі як сполуку №23.

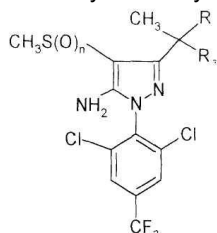
Приклад 7. Одержання 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-(2-метил-1,1,3,3-тетраоксо-1,3-дитіолан-2-іл)-4-метилсульфоніл-1Н-піразолу

До охолодженого льодом розчину 0,49г (0,00096моль) 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-(2-метил-1-оксо-1,3-дитіолан-2-іл)-4-метил-сульфоніл-1Н-піразолу у 4мл трифтороцтової кислоти додавали по краплям 0,4мл (0,004моль) 30% перекису водню і суміш перемішували, даючи їй нагрітись до кімнатної температури протягом приблизно 17 годин. Суміш розподіляли між етилацетатом та водою, органічну фазу відокремлювали, промивали насиченим водним розчином бікарбонату натрію, потім розсолем і сушили над сульфатом натрію. Розчин фільтрували концентрували при зниженому тиску і хроматографували на силікагелі, одержуючи 0,14 грам 5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-3-(2-метил-1,1,3,3-тетраоксо-1,3-дитіолан-2-іл)-4-метил-сульфоніл-1Н-піразолу у вигляді порошку кремового кольору що має температуру плавлення 231°С. Цю сполуку позначали далі як сполука №25.

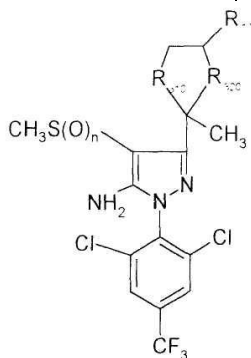
Приклад 8. Одержання 1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-4-метилтіо-3-(4-гідроксиметил-2-метил-1,3-діоксолан-2-іл)-5-Н-1-[[[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-4-метилтіо-1Н-піразол-3-іл]етиліден]-аміно-1Н-піразолу

При синтезі сполуки №6, таблиця 1, шляхом конденсації 3-ацетил-5-аміно-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-4-метилтіо-1Н-піразолу з гліцерином за методикою вищенаведеного прикладу 2 переробка реакційної суміші приводила до виділення 1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-4-метилтіо-3-(4-гідроксиметил-2-метил-1,3-діоксолан-2-іл)-5-Н-1-[[[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-4-метилтіо-1Н-піразол-3-іл]етиліден]-аміно-1Н-піразолу як побічного продукту, який має температуру плавлення 100°С. Цю сполуку позначали далі як сполуку №9.

Наступні сполуки були одержані згідно з одним із способів, описаних у прикладах 1-5.

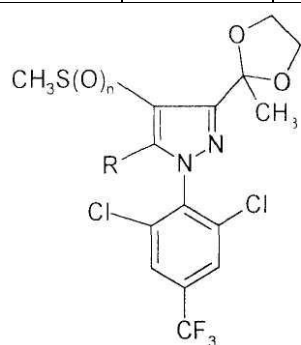


Сполука	R ₃₁	R ₃₂	n	Температура плавлення
1	OCH ₃	OCH ₃	0	149
2	OCH ₃	OCH ₃	1	153

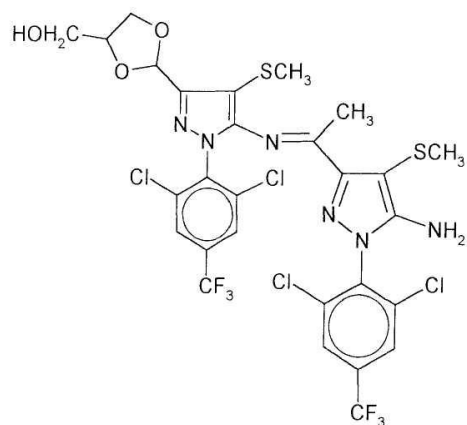


Сполука	R ₃₁₀	R ₃₂₀	R ₁₇	n	Температура плавлення
3	O	O	H	0	143
4	O	O	CH ₃	0	126
5	O	O	H	2	194
6	O	O	CH ₂ OH	0	71
7	O	O	CH ₂ OH	2	183
8	O	O	CH ₃	2	202

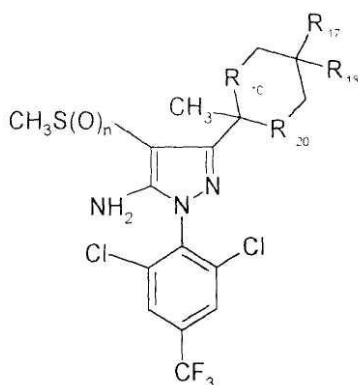
10	O	O	H	1	68
11	O	O	CH ₃	1	90
15	S	NH	H	1	85
16	S	S	H	0	(M+H) ⁺ =460
17	S	S	H	2	207
18	S	S	H	1	127
19	SO	S	H	0	179,5
20	SO	S	H	1	182
21	SO	S	H	2	195
22	SO	SO	H	2	175
23	S	O	H	2	201
24	S	O	H	0	(M+H) ⁺ =444
25	SO ₂	SO ₂	H	2	231
26	O	O	CH ₂ OH	1	153
27	O	O	CH ₂ SCH ₃	0	43
28	O	O	CH ₂ SOCH ₃	0	68
29	O	O	CH ₂ SOCH ₃	1	82
30	O	O	CH ₂ SCH ₃	2	68
31	O	O	CH ₂ SOCH ₃	2	110



Сполука	R ₅	n	Температура плавлення
34	EtNH	2	119
35	MeNH	2	188
36	EtNH	0	(M+H) ⁺ =456
37	EtNH	1	(M+H) ⁺ =472
38	MeNH	0	(M+H) ⁺ =442
39	MeNH	1	(M+H) ⁺ =458



Сполука 9



Сполука	R ₃₁₀	R ₃₂₀	R ₁₇	R ₁₈	n	Температура плавлення
12	O	O	H	H	0	143
13	O	O	H	H	2	223
14	O	O	CH ₂ OH	CH ₂ OH	0	85

Даний винахід далі пропонує спосіб боротьби зі шкідниками у осередку, який включає обробку осередку (наприклад, нанесенням чи введенням) ефективною кількістю сполуки формули (I) або його пестицидно прийнятної солі, у якій замісні групи такі, як визначено тут вище. Осередок включає, наприклад, самого шкідника або місце (рослину, тварину, поле, споруду, приміщення, ліс, сад, водний шлях, ґрунт, рослинний чи тваринний продукт і тому подібне), де шкідник проживає чи харчується.

Зокрема, даний винахід пропонує спосіб системної боротьби з членистоногими у осередку, зокрема, з деякими комахами чи кліщами, які харчуються на надземній частині рослин. Боротьба з такими шкідниками листя може бути забезпечена шляхом прямого нанесення на листя або шляхом нанесення спрею на ґрунт чи гранул на коріння рослин чи насіння рослин з наступною системною транслокацією до надземної частини рослин. Така системна активність включає боротьбу з комахами, які проживають не лише у точках нанесення але й на віддалених частинах рослини наприклад за рахунок переносу з однієї сторони листа на іншу або з обробленого листа на необроблений лист. Приклади класів комах-шкідників, з якими можна системно боротися за допомогою сполук за винаходом, включають ряд Homoptera (проколо-сисні), ряд Hemiptera (проколо-сисні) та ряд Thysanoptera. Винахід, зокрема, придатний для боротьби з попелицями та трипсами.

Як зрозуміло з попереднього використання пестицидів, даний винахід пропонує пестицидно активні сполуки і способи використання вказаних сполук для боротьби з рядом видів шкідників, який включає членистоногих, зокрема, комах та кліщів, нематод рослин та гельмінтних та найпростіших паразитів. Сполуки формули (I) або їх пестицидно прийнятні солі таким чином успішно застосовні у практичних цілях, наприклад, для сільськогосподарських чи садових рослин лісівництва, ветеринарної медицини або розведення свійської худоби, або суспільної охорони здоров'я. З цього моменту та далі, де б не використовувався термін «сполуки формули (I)», він охоплює сполуки формули (I) та їх пестицидно прийнятні солі. Термін «сполуки формули (I)» охоплює сполуки формули (I) та їх пестицидно прийнятні солі.

Сполуки за винаходом можуть, крім того, використовуватись для боротьби з комахами ґрунту, такими як білша довгоноса, терміти (зокрема, для захисту споруд), кореневі личинки, дротяник, стеблова совка, совка, коренева попелиця чи червоподібна личинка. Вони можуть використовуватись також для забезпечення активності патогенних нематод рослин, таких як кореневий нарід, циста, совка нематодне ураження стебла чи цибулини, або проти кліщів. Для боротьби з шкідниками ґрунту, наприклад, з білковою довгоносою, сполуки успішно наносяться на або вводяться з ефективним розходом до ґрунту, на якому висаджені або повинні бути висаджені рослини або насіння або паростки.

У галузі суспільної охорони здоров'я сполуки особливо корисні для боротьби з багатьма комахами, зокрема з гниловими мухами чи іншими двокрилими комахами такими як домашні мухи, жигалки осінні, львинки, жигалки коров'ячі, оленячі мухи, кінські мухи, галиці, мокреці, чорні мухи або москїти.

Сполуки за винаходом можуть бути використані у таких прикладних цілях і для таких шкідників, включаючи членистоногих, зокрема, комах чи кліщів, нематод або гельмінтних чи найпростіших паразитів.

При захисті продуктів, що зберігаються, наприклад, злакових, включаючи зерно чи борошно, земляні горішки, корма для тварин, лісоматеріалів або предметів домашнього ужитку, наприклад килимів та тканин, сполуки за винаходом використовуються проти нападу членистоногих, більш конкретно жуків включаючи довгоносиків, молі чи кліщів, наприклад *Ephestia* spp (вогнівка млинна), *Anthrenus* spp (шкіроїд), *Tribolium* spp (хрущак малий борошняний), *Sitophilus* spp (довгоносик зерновий) або *Acarus* spp (кліщі).

При боротьбі з тарганами, мурахами чи термітами або подібними членистоногими шкідниками у інвазованих домашніх чи промислових приміщеннях і при боротьбі з личинками комарів у водних потоках, колодязях, резервуарах або іншій стоячій чи проточній воді.

Для обробки фундаментів, споруд чи ґрунту для попередження нападу на будови термітів, наприклад, *Reticulitermes* spp, *Heterotermes* spp, *Coptotermes* spp.

У землеробстві проти дорослих особин, личинок чи яєць *Lepidoptera* (метелики), наприклад, *Heliothis* spp, таких як *Heliothis virescens* (листокрутка тютюнова), *Heliothis armigera* та *Heliothis zea*. Проти дорослих особин та личинок *Coleoptera* (жуки), наприклад *Anthonomus* spp., наприклад *grandis* (довгоносик бавовняний), *Leptinotarsa decemlineata* (колорадський картопляний жук), *Diabrotica* spp (білша довгоноса). Проти *Heteroptera* (Hemiptera та Homoptera), наприклад *Psylla* spp., *Bemisia* spp., *Trialeurodis* spp., *Aphis* spp., *Myzus*

spp., *Megoura viciae*, *Phylloxera* spp., *Nephotettix* spp. (рисова цикадка), *Nilaparvata* spp.

Проти *Diptera*, наприклад, *Musca* spp. Проти *Thysanoptera*, таких як *Thrips tabaci*. Проти *Orthoptera*, таких як *Locusta* та *Schistocerca* spp. (сарана та цвіркуни), наприклад, *Gryllus* spp., і *Acheta* spp., наприклад, *Blattella orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Locusta migratoria migratoroides*, та *Schistocerca gregaria*. Проти *Collembola*, наприклад, *Periplaneta* spp. та *Blattella* spp. (таргани). Проти *Isoptera*, наприклад, *Coptotermes* spp. (терміти).

Проти значимих і землеробстві членистоногих, таких як *Acar*i (кліщі), наприклад, *Tetranychus* spp. та *Panonychus* spp.

Проти нематод, які нападають на важливі для землеробства, лісівництва чи садівництва рослини чи дерева, або безпосередньо, або поширюючи бактеріальні вірусні, мікоплазмові чи грибові захворювання рослин. Наприклад, нематоди кореневого наросту, такі як *Meloidogyne* spp. (наприклад, *M. incognita*).

У галузі ветеринарної медицини або розведення свійської худоби або при підтриманні суспільного здоров'я проти членистоногих, гельмінтів чи найпростіших, які паразитують внутрішньо чи ззовні на хребетних, зокрема, на теплокровних хребетних наприклад, на домашніх тваринах, зокрема великій рогатій худобі, вівцях, козах, конях, свинях, домашній птиці, собаках чи кішках, наприклад, *Acarina*, включаючи кліщів, наприклад, *Ixodes* spp., *Boophilus* spp., наприклад, *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus* spp., наприклад, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Omithodorus* spp., (наприклад, *Ornithodorus moubata*) і кліщиків (наприклад, *Damalina* spp): *Diptera* (наприклад, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Musca* spp., *Hypoderma* spp.); *Hemiptera*; *Dictyoptera* (наприклад, *Periplaneta* spp., *Blattella* spp.); *Hymenoptera*: наприклад, проти захворювань шлунково-кишкового тракту, викликаних паразитними нематодними черв'яками, наприклад, членами сімейства *Trichostrongylidae*; для боротьби та лікування протозойних захворювань спричинюваних, наприклад, *Eimeria* spp., *Trypanosoma cruzi*, *Leishmania* spp., *Plasmodium* spp., *Babesia* spp., *Trichomonadidae* spp., *Toxoplasma* spp. та *Theileria* spp.

Для практичного використання при боротьбі з членистоногими, зокрема з комахами та кліщами, або нематодними шкідниками рослин, спосіб, наприклад, включає нанесення на рослини або на середовище, у якому вони ростуть ефективної кількості сполуки за винаходом. За таким способом активну сполуку звичайно наносять на осередок, у якому необхідно боротись з інвазією членистоногих чи нематод, при ефективній витраті в інтервалі від приблизно 5г до приблизно 1кг активної сполуки на гектар оброблюваного осередку. В ідеальних умовах, залежно від шкідника, з яким слід боротись, потрібний захист може бути забезпечений при більш низькій витраті. З іншого боку, несприятливі погодні умови, опірність шкідника чи інші фактори можуть вимагати, щоб активний інгредієнт використовувався з більш високими витратами. Оптимальна витрата залежить звичайно від цілого ряду факторів, наприклад, від виду шкідника з яким ведеться боротьба, від виду та стадії росту інвазованої рослини, від відстані між рядами, а також від способу нанесення. Більш кращим інтервалом ефективної витрати активної сполуки є інтервал від приблизно 50г/га до приблизно 400г/га.

Якщо шкідник є ґрунто-уродженням, активна сполука звичайно у вигляді композиції, рівномірно розподіляється по оброблюваній площі (тобто, наприклад, обробкою розкидуванням чи смугами) будь-яким зручним способом і застосовується з витратою активного інгредієнта від приблизно 5г до приблизно 1кг/га, краще від приблизно 50 до приблизно 250г/га. Рідкі розчини чи суспензії що використовуються для занурення коренів сіянців чи крапельного зрошення, містять від приблизно 0,075 до приблизно 1000мг/л, краще від приблизно 25 до приблизно 200мг/л активного інгредієнта. Нанесення може бути зроблено, якщо треба, на полі або на площу вирощування врожаю цілком, або у безпосередній близькості до насінини чи рослини, яка має бути захищена від нападу. Активний компонент може бути змитим до ґрунту розпиленням з водою поверх площі, або ж це може бути залишено на природну дію дощів. Під час або після нанесення сполука, що входить до композиції може бути, якщо потрібно, розподілена у ґрунті механічно, наприклад, оранням, дискуванням, або за допомогою борін. Нанесення може проводитись перед посадкою, під час посадки, після посадки, але до того, як з'являються паростки, або після проростання.

Сполуки за винаходом і способи боротьби зі шкідниками з їх допомогою мають особливе значення для захисту полів, фуражу, плантацій, оранжерей, садів чи виноградників, декоративних насаджень, лісопосадок або кісточкових чи лісових дерев, наприклад: зернових (таких як пшениця чи рис), бавовни, овочів (таких як перці), польових культур (таких як цукровий буряк, соєві боби чи посіви рапсу), лугових чи фуражних рослин (таких як кукурудза чи сорго), садів та посадок (таких як кісточкові фрукти або цитруси), декоративних рослин, квітів або овочів або чагарників під склом чи у садах та парках, або лісових дерев (як листяних, так і вічнозелених) у лісах, посадках чи розсадниках.

Вони є також корисними при захисті будівельного лісу (стоячого, зваленого, обробленого, такого, що зберігається або у конструкціях) від нападу, наприклад, пильщиків чи жуків, або термітів.

Вони застосовуються також для захисту продуктів, що зберігаються, таких як зерно, фрукти, горіхи, спеції чи тютюн, будь вони цілими, розмеленими чи введенними до складу продуктів, від нападу метеликів, жуків, кліщів чи зернового довгоносика. Такими, що захищаються, є також тваринні продукти, такі як шкіри волосся, вовна чи пір'я у природній чи перетвореній формі (наприклад, у вигляді килимів чи тканин) від нападу молі чи жуків, а також м'яса, риби чи зерна, що зберігаються, від нападу жуків, кліщів чи мух.

Крім того, сполуки за даним винаходом і способи їх використання мають особливе значення для боротьби з членистоногими, гельмінтами чи найпростішими, які є шкідливими, або поширюють захворювання чи діють як носії захворювань домашніх тварин, наприклад таких, яких було згадано раніше, і зокрема, для боротьби з кліщами, кліщиками, вошами, мошками або кусючими турбуючими чи відкладаючими личинки мухами. Сполуки за винаходом особливо корисні для боротьби з членистоногими, гельмінтами чи найпростішими, які живуть усередині домашніх тварин або які харчуються у чи на шкірі або ссуть кров тварини; з цією метою вони можуть вводитись перорально, парентерально, підшкірно чи локально.

Крім того, сполуки за винаходом можуть використовуватись для боротьби з кокцидіозом, захворюванням, спричинюваним зараженням найпростішими паразитами роду *Eimeria*. Це захворювання є важливою потенційною причиною економічних втрат домашніх тварин та птиці, зокрема, тих, яких вирощують або утримують у тісних умовах. Наприклад, велика рогата худоба, вівці, свині чи кролі можуть бути схильними до

захворювання, але захворювання особливо небезпечно для птиці, зокрема для курчат. Введення невеликої кількості сполуки за винаходом, краще у комбінації з кормом є ефективним для попередження чи значного зниження захворювання кокцидіозом. Сполуки є ефективними як проти форми, яка відноситься до сліпої кішки, так і проти форм, які відносяться до кишкового. Крім того, сполуки за винаходом можуть також виявляти інгібуючий вплив на ооцити, сильно знижуючи кількість та споруючість ооцитів, що утворились. Хвороба домашньої птиці звичайно поширюється птицями, що склювали інфекційний організм у випорожненнях у або на зараженому смітті, ґрунті кормі або у питній воді. Захворювання виявляється у кровотечі, накопиченні крові у сліпій кишці, попаданні крові до випорожнень, слабкості та розладах травлення. Захворювання часто закінчується смертю тварини, але ринкова вартість птиці, яка пережила кілька заражень, суттєво знижується в результаті хвороби.

Описані нижче композиції для нанесення на культури, що зростають, або на осередок їх проростання, або як покриття насіння можуть у загальному випадку бути використані альтернативно для топінного накладання на тварин або для захисту продуктів, що зберігаються, предметів доведення або площ загального оточення. Придатні способи застосування сполук за винаходом включають:

для культур, що зростають, у вигляді спреїв, дустів, гранул, димів або туманів, або також у вигляді суспензій тонко подрібнених чи капсульованих композицій, і для обробки ґрунту чи коренів рідкими примочками, дустами, гранулами, димами або туманами; для насіння культур шляхом нанесення у вигляді покриття насіння рідкими зависими чи дустами;

для тварин інвазованих чи схильних до інвазії членистоногими, гельмінтами або найпростішими шляхом парентерального, перорального чи топінного застосування композицій, у яких активний інгредієнт виявляє пряму чи пролонговану у часі дію проти членистоногих, гельмінтів або найпростіших, наприклад, шляхом введення до корму або придатними орально-перетравлюваними фармацевтичними рецептурами, їстівними приладами, солями для лизання, харчовими домішками, композиціями для обливання, спреями ваннами, зануреннями, душами, обробкою струменем, дустами, мазями, шампунями, кремами, наліпками воску або системами самообробки домашньої худоби;

для оточення у цілому або для конкретних місць, де можуть укриватись шкідники, включаючи продукти, що зберігаються, ліс, предмети домашнього ужитку або домашні чи робочі приміщення у вигляді спреїв, туманів, дустів, димів, воскових наліпок, лаків гранул чи принад; або у вигляді струминного підживлення водних потоків, колодязів, резервуарів або іншої стоячої чи проточної води;

для домашніх тварин у кормі для боротьби з личинками мух, які харчуються їх випорожненнями.

Наступні необмежуючі приклади показують використання сполук за винаходом для боротьби зі шкідниками.

Випробування були проведені на таких видах:

Рід, вид	Загальноживана назва
<i>Aphis gossypii</i>	попелиця бавовняна
<i>Musca domestica</i>	домашня муха
<i>Diabrotica virgifera</i>	західна кукурудзяна гусениця
<i>Penplaneta americana</i>	американський тарган
<i>Spodoptera endemia</i>	південний ратний черв'як
<i>Schizaphis graminum</i>	попелиця злакова звичайна
<i>Ctenocephalides felis</i>	блоха котяча
<i>Rhipicephalus sanguineus</i>	кліщ собачий коричневий

Тест на змочування ґрунту (системна активність)

Паростки бавовни та сорго висаджували до горщиків. За одну добу до обробки кожен горщик заражали 25 попелицями змішаної популяції. Паростки бавовни заражали попелицею, а паростки сорго заражали попелицею злаковою звичайною. Обрану сполуку формули (I) наносили на поверхню ґрунту у розведенні яке забезпечувало еквівалент концентрації у ґрунті 10,0ppm (ч/млн) за масою. Підрахунок попелиць проводили на 5 ДПО (день після обробки). Число попелиць на обробленому паростку порівнювали з їх числом на необроблених контрольних рослинах. Цей тест показав системну активність (міграцію активного інгредієнта).

Принада для домашньої мухи / Контактний тест

Біля 25 дорослих домашніх мух у віці від чотирьох до 6 діб анестезували і поміщали до клітки з принадою з водного розчину цукру, який містить сполуку Концентрація обраної сполуки формули (I) у розчині-принаді становила 50ppm. Через 24 години мух які не виявляли ознак руху при стимуляції вважали мертвими.

Нанесення на листя (контактний тест) з попелицями

Заражені попелицею пагони бавовни поміщали на обертовий поворотний столик і обризкували до стікання композицією обраної сполуки формули (I) з концентрацією 100ppm. Оброблені пагони, інвазовані *A.gossypii*, витримували протягом трьох діб після обробки, після чого підраховували мертвих попелиць.

Одержані результати представлені нижче. У наведеній таблиці «X» позначає високу активність. «+» позначає середню активність, і «-» позначає низьку активність, «NT» позначає, що сполука не випробовувалась.

Номер сполуки	Системна активність проти попелиць	Системна активність проти попелиці злакової	Активність проти домашньої мухи при контакті	Активність і проти попелиці на листі
1	X	X	X	+

2	+	X	X	X
3	X	X	X	X
4	X	X	X	X
5	X	X	X	X
6	+	X	-	-
7	X	X	+	X
8	X	X	X	X
9	-	-	X	-
10	X	X	X	X
11	X	X	X	X
12	X	X	X	X
13		X	X	X
14	-		-	-
15	X	X	X	-
16	-	X	X	+
17	X	X	X	+
18	-	+	X	X
19	-	+	X	X
20	-	-	X	-
21	-	-	X	-
22	X	+	-	-
23	X		-	
24	X	X		
25	-		-	
26	-	+	X	-
27	X	+	X	-
28	X	-	X	X
29	X	-	X	X
30	X		-	
31	X		+	+
32	X	X	X	X
33	-	-	-	-
34	X	X	X	X
35	X	X	X	X
36	X		X	+
37	X		X	X
38	X	X	X	
39	+	X	-	

«X» = висока активність «+» = середня активність «-» = низька активність.

На практиці сполуки за винаходом у більшості випадків утворюють частини композицій. Тому винахід стосується також пестицидних композицій, що включають сполуку формули (I) або його пестицидно прийнятну сіль і пестицидно прийнятний носій. Ці композиції можуть застосовуватись для боротьби з членистоногими, зокрема, з комахами чи кліщами, нематодами або гельмінтними чи найпростішими паразитами. Композиції можуть бути будь-якого типу, відомого на практиці для застосування проти відповідних шкідників у внутрішніх чи зовнішніх приміщеннях або для внутрішнього чи зовнішнього введення хребетним. Ці композиції містять як активний інгредієнт принаймні одну сполуку формули (I) або його пестицидно прийнятну сіль, такі як описано раніше у комбінації або у поєднанні з одним чи кількома іншими сумісними компонентами якими є наприклад, тверді чи рідкі носи або розріджувачі, допоміжні речовини, поверхнево-активні речовини і таке інше, придатні для наміченого використання, які є агрономічно чи лікарські прийнятними. Ці композиції, що можуть бути виготовлені будь-яким відомим з практики способом, також складають частину даного винаходу.

Ці композиції можуть також містити інгредієнти іншого типу, такі як захисні колоїди, адгезиви, загусники, тиксотропні агенти, агенти, які сприяють всмоктуванню, масла для розпилювання (особливо при застосуванні як акарициду), стабілізатори, консервувальні агенти (особливо консерванти проти плісняви), агенти для виведення чи подібні, а також інші відомі активні інгредієнти з пестицидними властивостями (краще інсектицидними, мітицидними, нематоцидними чи фунгіцидними) або із властивостями, що регулюють ріст рослин. У більш загальному формулюванні, сполуки, запропоновані у винаході, можуть бути об'єднані з усіма твердими чи рідкими домішками у відповідності до звичайної практики складання композицій.

Композиції, придатні для застосування у землеробстві, садівництві чи подібному включають композиції, придатні для використання у вигляді, наприклад спреїв, дуетів, гранул, туманів, пін емульсій і т. ін.

Ефективні дози сполук, запропонованих у винаході, можуть варіюватись у широких межах, що конкретно залежать від природи шкідника, якого треба знищити або ступеню інвазії, наприклад, врожаю цими шкідниками. У загальному випадку композиції за винаходом звичайно містять від приблизно 0,05 до приблизно 95% (за масою) сполуки формули (I) або її пестицидно прийнятної солі за винаходом, від приблизно 1 до приблизно 95% одного чи кількох твердих чи рідких носіїв і, необов'язково від приблизно 0,1 до приблизно 50% одного чи кількох інших сумісних компонентів таких як поверхнево-активні речовини або подібне.

У даному контексті термін «носії» позначає органічний чи неорганічний інгредієнт, природний чи синтетичний, з яким об'єднують активний інгредієнт, щоб полегшити його нанесення, наприклад, на рослини,

насіння чи ґрунт. Тому такий носій звичайно є інертним і повинен бути прийнятним (наприклад, агрономічно прийнятним, зокрема, для рослини, що оброблюється).

Носій може бути твердою речовиною, наприклад, глини, природні чи синтетичні силікати, окис кремнію, смоли, воски, тверді добрива (наприклад, амонійні солі), осадові природні мінерали, такі як каоліни, глини, тальк, кварц, атапульгіт, монтморилоніт, бентоніт чи діатомова земля, або синтетичні осадові мінерали, такі як окис кремнію, окис алюмінію чи силікати, зокрема, силікати алюмінію чи магнію. Як носії для гранул придатними є: розмелені чи фракціоновані природні камені, такі як кальцит, мармур, пемза, селіоліт та доломіт; синтетичні гранули неорганічного чи органічного походження; гранули органічної речовини, такого як тирса чи шкаралупа кокосових горіхів, кукурудзяні качани, лузга або стеблі тютюну; кізельгур, трикальційфосфат, подрібнена пробка чи абсорбуюча сажа; водорозчинні полімери, смоли, воски; або тверді добрива. Такі тверді композиції можуть містити, якщо треба, один чи кілька змочувальних, диспергуючих, емульгуювальних чи барвних агентів, які, якщо вони тверді, можуть також слугувати розріджувачем.

Носій може також являти собою рідину, наприклад, воду; спирти; краще бутанол чи гліколь, а також їх прості чи складні ефіри, переважно метилгліколяцетат; кетони, краще ацетон циклогексанон, метилетилкетон, метилізобутилкетон або ізофорон; нафтові фракції, такі як парафінові чи ароматичні вуглеводні, переважно ксилоли чи алкіл нафталіни; мінеральні чи рослинні масла; хлоровані аліфатичні вуглеводні, краще трихлоретан чи метилхлорид; водорозчинні або сильно полярні розчинники, такі як диметилформамід, диметилсульфоксид або N-метилпіролідон, зріджені гази і таке інше, або їх суміші.

Поверхнево-активний агент може бути емульгуювальним агентом, диспергувальним агентом або змочувальним агентом іонного чи неіонного типу, або сумішшю таких поверхнево-активних агентів. Поміж них є, наприклад, солі поліакрилових кислот, солі лігносульфонових кислот, солі фенолсульфонові чи нафталінсульфонові кислот, продукти поліконденсації окису етилену з жирними спиртами або жирними кислотами або жирними простими ефірами жирних амінів, заміщені феноли (краще алкілфеноли чи арилфеноли), солі ефірів сульфосукцинової кислоти, похідні таурину (краще алкілтаурати), складні ефіри фосфорної кислоти та спиртів або продукти поліконденсації окису етилену з фенолами, складні ефіри жирних кислот з полі спиртами, або сульфатні, сульфонатні чи фосфатні функціональні похідні вищезазначених сполук. Наявність принаймні однієї поверхнево-активної речовини особливо важлива, якщо активний інгредієнт та/або інертний носій є лише слабо розчинним чи нерозчинним а носієм для застосування композиції є вода.

Композиції за винаходом можуть додатково містити інші домішки, такі як адгезиви або барвники. У рецептурах можуть бути використані адгезиви, такі як карбоксиметилцелюлоза або природні чи синтетичні полімери у формі порошків, гранул або решіток, такі як аравійська камедь, полівініловий спирт чи полівінілацетат, природні фосфоліпіди такі як цефаліни чи летицини, або синтетичні фосфоліпіди. Можливо використовувати барвники, такі як неорганічні пігменти, наприклад, окисли заліза, окисли титану чи берлінська лазур; органічні барвники, такі як алізаринові барвники, азобарвники чи барвники на основі фталоціанінів металів; або мікроелементні живильні речовини, такі як солі заліза, марганцю, бору, міді, кобальту, молібдену чи цинку.

Композиції, що містять сполуки формули (I) або їх пестицидно прийнятні солі, які можуть бути застосовані для боротьби з членистоногими, нематодами рослин, гельмінтами чи найпростішими паразитами, можуть містити такі синергісти (наприклад, бутилат піперонілу або сезамекс); стабілізуючі речовини, інші інсектициди, акарициди, нематоциди рослин, антигельмінти чи засоби проти кокцидіозу, фунгіциди (землеробські чи ветеринарні, як потрібно, наприклад, беноміл та іпродіон), бактерициди, атрактанти чи репеленти або феромони для членистоногих чи хребетних, дезодоранти, ароматизатори, барвники або допоміжні терапевтичні агенти, наприклад, мікроелементи. Вони можуть бути розроблені для поліпшення дієвості, тривалості дії, безпеки, і для того, щоб розширити, якщо треба, спектр шкідників, що обробляються або дати можливість композиції виявити інші корисні функції при обробці тих самих тварин чи площ.

Прикладами інших пестицидно активних сполук, які можуть бути включені до композицій або використані у поєднанні з композиціями за даним винаходом, є такі: ацефат, хлорпіріфос, S-метилдеметон, дисульфотон, етопрофос, фенітроціон, фенаміфос, фонофос, ізазофос, ізофенфос, малатіон, монокротофос, паратіон, форат, фозалон, метилпіриміфос, тербуфос, триазофос, цифлутрин, циперметрин, дельтаметрин, фенпропатрин, фенвалерат, перметрин, тefлутрин, альдикарб, карбосульфат, метоміл, оксаміл, піримікарб, бендіокарб, тefлубензурон, дикофол, ендосульфат, ліндан, бензоксимат, картап, цигексатин, тетрадифон, авермектини, мільбемицини, тюфанат, трихлорфон, дихлофос, діаверидин або диметридіазол.

При використанні у землеробстві сполуки формули (I) або їх пестицидно прийнятні солі звичайно знаходяться у вигляді композицій у різних твердих чи рідких формах.

Твердими формами композицій які можуть використовуватись, є пилючі порошки (зі змістом сполуки формули (I) або його пестицидно прийнятної солі у інтервалі до 80%), змочувані порошки чи гранули (включаючи вододисперговані гранули), краще одержані екструзією ущільненням чи просочуванням гранульованого носія, або гранулюванням, виходячи з порошку (із змістом сполуки формули (I) або його пестицидно прийнятної солі у цих змочуваних порошках чи гранулах між приблизно 0,5 та приблизно 80%). Тверді гомогенні або гетерогенні композиції, що містять одну чи кілька сполук формули (I) або їх пестицидно прийнятних солей, наприклад, гранули таблетки брикети чи капсули можуть бути використані для періодичної обробки стоячої чи проточної води. Подібний ефект може бути досягнутий при використанні струминної чи переривчастої подачі описаних тут вододиспергованих концентратів.

Рідкі композиції включають, наприклад, водні чи неводні розчини чи суспензії (такі як концентрати, що емульгуються, емульсії, плинні суміші, дисперсії чи розчини) або аерозолі. Рідкі композиції включають також, зокрема, концентрати, що емульгуються, дисперсії емульсії, плинні суміші, аерозолі, змочувані порошки (або порошки для розпилення), сухі плинні суміші або пасту як форми композицій які є рідкими або призначені для утворення рідких композицій при використанні, наприклад, у вигляді водних спреїв (включаючи низькооб'ємні та ультранизкооб'ємні) або у вигляді туманів чи аерозолів.

Рідкі композиції, наприклад, у формі емульгованих чи розчинних концентратів найчастіше містять від приблизно 5 до приблизно 80% за масою активного інгредієнта, тоді як готові для застосування емульсії чи розчини містять у цьому випадку від приблизно 0,01 до приблизно 20% активного інгредієнта. Крім розчинника, емульговані чи розчинні концентрати можуть містити, якщо треба, від приблизно 2 до приблизно 50% придатних домішок, таких як стабілізатори поверхнево-активні речовини, речовини, що сприяють проникненню, інгібітори корозії барвники або адгезиву. Емульсії будь-якої потрібної концентрації яка краще підходить для застосування, наприклад, для рослин, можуть бути одержані з цих концентратів при розведенні водою. Ці композиції включені до числа композицій, які можуть бути застосовані у даному винаході. Емульсії можуть бути у вигляді емульсій типу вода-в-маслі або масло-у-воді і можуть мати густу консистенцію.

Рідкі композиції за винаходом можуть крім звичайного використання у сільському господарстві застосовуватись, наприклад, для обробки підстилок або місць, заражених чи схильних до інвазії членистоногими (або іншими шкідниками, проти яких ведеться боротьба сполуками за винаходом), включаючи приміщення внутрішні чи зовнішні складські або виробничі приміщення, контейнери чи обладнання або стоячу чи проточну воду.

Усі ці водні дисперсії чи емульсії, або розпилювані суміші можуть бути нанесені, наприклад, на посіви будь-якими придатними способами головним чином розбризкуванням при витратах звичайно порядку від 100 до 1200 літрів розбризкованої суміші на гектар, але можуть бути вище чи нижче (наприклад, у випадку низькооб'ємних та ультранизькооб'ємних композицій) у залежності від необхідності чи методу нанесення. Сполуки чи композиції за винаходом звичайно наносять на рослинність і зокрема на корені чи листя, що мають шкідників, котрих треба знищити. Іншим методом застосування сполук або композицій за винаходом є хімігація, тобто, інакше кажучи, введення рецептури, що містить активний інгредієнт, до іригаційної води. Іригація може бути спринклерною іригацією для листових пестицидів або може бути ґрунтовою іригацією чи підземною іригацією для ґрунтових чи системних пестицидів.

Концентровані суспензії, які можна наносити розбризкуванням, готують таким чином, щоб одержати стабільний рідкий продукт, який не осідає (тонко подрібнений) і звичайно містить від приблизно 10 до приблизно 75% за масою активного інгредієнта, від приблизно 0,5 до приблизно 30% поверхнево-активної речовини, від приблизно 0,1 до приблизно 10% тиксотропних агентів, від приблизно 0 до приблизно 30% придатних домішок, таких як антисипінювачи, інгібітори корозії, стабілізатори, речовини, що сприяють проникненню адгезиву і, як носій, воду чи органічну рідину, у якій активний інгредієнт є слабо розчинним чи нерозчинним. Деякі органічні тверді речовини чи неорганічні солі можуть бути розчинені у носії для того, щоб допомогти попередити осадження, або як антифриз для води.

Змочувані порошки (або порошки для розбризкування) звичайно готують таким чином, щоб вони містили від приблизно 10 до приблизно 80% за масою активного інгредієнта, від приблизно 20 до приблизно 90% твердого носія, від приблизно 0 до приблизно 5% змочувального агента, від приблизно 3 до приблизно 10% диспергатора і, якщо треба, від приблизно 3 до приблизно 80% одного чи кількох стабілізаторів та/або інших домішок, таких як речовини, що сприяють проникненню адгезиву, речовини, що попереджають злежуванню, барвники і т. ін. Для одержання цих змочуваних порошків активний інгредієнт (інгредієнти) ретельно змішують у придатному змішувачі з домішками, які можуть бути нанесені на пористий наповнювач, і подрібнюють, використовуючи млин чи інший придатний подрібнювач. Таким чином одержують змочувані порошки з доброю змочуваністю і здатністю до суспендування. Вони можуть бути суспендовані у воді до будь-якої бажаної концентрації, і ця суспензія може бути дуже успішно застосована, зокрема, для нанесення на листя рослин.

«Вододисперговані гранули (ВГ)» (гранули, які легко диспергуються у воді) мають склади, які практично близькі до складів змочуваних порошків. Вони можуть бути виготовлені гранулюванням рецептур, описаних для змочуваних порошків або мокрим способом (контактуванням тонко подрібненого активного інгредієнта з інертним наповнювачем та невеликою кількістю води, наприклад, від приблизно 1 до приблизно 20% за масою або водного розчину диспергувального агента та зв'язуючого з наступним сушінням та просіюванням), або сухим способом (пресуванням з наступним подрібненням та просіюванням).

Витрати та концентрації рецептурних композицій можуть варіюватись у відповідності до способу нанесення або природи композицій, що використовуються. Говорячи загально, композиції для застосування для боротьби з членистоногими, нематодами рослин, гельмінтами або найпростішими паразитами, звичайно містять від приблизно 0,00001% до приблизно 95%, краще від приблизно 0,0005% до приблизно 50% за масою, одного чи кількох сполук формули (I) або їх пестицидно прийнятних солей, або усіх активних інгредієнтів (тобто, інакше кажучи, сполуки формули (I) або його пестицидно прийнятної солі разом з іншими токсичними для членистоногих, нематодів рослин протигельмінтними, протикокцидіозними речовинами, синергістами, мікроелементами або стабілізаторами). Реально композиції, що застосовуються, і витрата при їх застосуванні для досягнення бажаного ефекту повинні визначатись фермером, тваринником, лікарем або ветеринаром, фахівцем з боротьби зі шкідниками або іншим фахівцем.

Тверді чи рідкі композиції для локального нанесення на тварин, лісоматеріали, продукти, що зберігаються, або предмети домоведення звичайно містять від приблизно 0,00005% до приблизно 90%, краще від приблизно 0,001% до приблизно 10% за масою однієї чи кількох сполук формули (I) або їх пестицидно прийнятних солей. При введенні твердих чи рідких композицій тваринам перорально чи парентерально, у тому числі підшкірно, ці композиції звичайно містять від приблизно 0,1 до приблизно 90% за масою однієї чи кількох сполук формули (I) або їх пестицидно прийнятних солей. Корм з домішкою ліків звичайно містить від приблизно 0,001% до приблизно 3% за масою однієї чи кількох сполук формули (I) або їх пестицидно прийнятних солей. Концентрати чи домішки для змішування з кормом звичайно містять від приблизно 5% до приблизно 90% краще від приблизно 5% до приблизно 50% за масою, однієї чи кількох сполук формули (I) або їх пестицидно прийнятних солей. Мінеральні солі для лизання худобою звичайно містять від приблизно 0,1% до приблизно 10% за масою однієї чи кількох сполук формули (I) або їх пестицидно прийнятних солей.

Дусти або рідкі композиції для нанесення на домашню худобу, товари, приміщення чи зовнішні площі можуть містити від приблизно 0,0001% до приблизно 15%, краще від приблизно 0,005% до приблизно 2,0% за

масою, однієї чи кількох сполук формули (I) або їх пестицидно прийнятних солей. Придатні концентрації у оброблюваній воді знаходяться між приблизно 0 0001ррт і приблизно 20ррт, краще від приблизно 0,001ррт до приблизно 5,0ррт, однієї чи кількох сполук формули (I) або їх пестицидно прийнятних солей, і можуть бути використані терапевтично у рибництві з відповідними часами експозиції їстівні принади можуть містити від приблизно 0,01% до приблизно 5% краще від приблизно 0,01% до приблизно 1,0% за масою, однієї чи кількох сполук формули (I) або їх пестицидно прийнятних солей.

При введенні хребетним парентерально, перорально, підшкірно або іншим способом дозування сполук формули (I) або їх пестицидно прийнятних солей буде залежати від виду, віку та здоров'я хребетного та від природи і ступеню його реальної чи потенційної інвазії членистоногими, гельмінтами або найпростішими паразитами. Одиначна доза від приблизно 0,1 до приблизно 100мг, краще від приблизно 2,0 до приблизно 20,0мг на 1кг ваги тіла тварини або дози від приблизно 0,01 до приблизно 20,0мг, краще від приблизно 0,1 до приблизно 5,0мг на кг ваги тіла тварини на добу при тривалому лікуванні є у загальному випадку придатними для перорального чи парентерального введення. При використанні рецептур або пристроїв пролонгованої дії добові дози, потрібні у період місяців можуть об'єднуватись і даватись тварині за один прийом.

Наведені далі композиційні приклади 2А-2М показують композиції для використання проти членистоногих, зокрема, кліщів чи комах, нематодів рослин або гельмінтних чи найпростіших паразитів, які включають як активний інгредієнт сполуки формули (I) або їх пестицидно прийнятні солі, як ті, що описані у препаративних прикладах. Кожна з композицій, описаних у прикладах 2А-2М може бути розведена для одержання композиції, придатної до розбризкування з концентрацією, придатною для використання у полі.

Загальні хімічні визначення інгредієнтів використаних у композиціях у наведених нижче прикладах 2А-2М (у яких увесь подальший відсотковий вміст наведено у масових відсотках) є такими:

Торговельна марка	Хімічне визначення
Ethylan BCP	Продукт конденсації нонілфенолу та оксиду етилену
Soprophor BSU	Продукт конденсації тристирилфенолу та оксиду етилену
Arylan CA	70% (маса/об'єм) розчин додецилбензолсульфонату кальцію
Solvesso 150	Легкий ароматичний розчинник C ₁₀
Arylan S	Додецилбензолсульфонат натрію
Darvan No 2	Лігносульфонат натрію
Celite PF	Синтетичний магнійсилікатний носій
Sopropon T36	Натрієві солі полікарбонових кислот
Rhodigel 23	Полісахаридна ксантанова смола
Bentone 38	Органічні похідні монтморилоніту магнію
Aerosil	Мікроподрібнена двоокис кремнію

Приклад 2А.

Готують водорозчинний концентрат такого складу:

Активний інгредієнт	7%
Ethylan BCP	10%
N-метилпіролідон	83%

До розчину Ethylan BCP, розчиненого у частині N-метилпіролідону, при нагріванні та перемішуванні додають активний інгредієнт доти, доки йде розчинення. Одержаний розчин доводять до заданого об'єму залишком розчинника.

Приклад 2В.

Готують емульгований концентрат (ЕК) нижченаведеного складу:

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

Перші три компоненти розчиняють у N-метилпіролідоні і до цього розчину додають Solvesso 150 для одержання кінцевого об'єму.

Приклад 2С

Готують змочуваний порошок (ЗП) такого складу:

Активний інгредієнт	40%
Arylan CA	2%
Darvan No.2	5%
Celite PF	53%

Інгредієнти змішують і розмелюють у молотковій дробарці на порошок з розміром часток менше 50 мікрон.

ПРИКЛАД 2D.

Готують водно-текучу композицію такого складу:

Активний інгредієнт	40,00%
Ethylan BCP	1,00%
Soprophor BSU	0,20%
Етиленгліколь	5,00%
Rhodigel 230	0,15%
Вода	53,65%

Інгредієнти ретельно змішують і розмелюють у насипному млині доти, доки не одержують середній розмір часток менше 3 мікрон.

Приклад 2E

Готують концентрат емульгованої суспензії такого складу:

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

Інгредієнти ретельно змішують і розмелюють у насипному млині доти, доки не одержують середній розмір часток менше 3 мікрон.

Приклад 2F

Готують вододисперговані гранули такого складу:

Активний інгредієнт	30%
Darvan No.2	15%
Arylan S	8%
Celite PF	47%

Інгредієнти змішують, подрібнюють у млині з псевдозрідженням (fluid-energy mill) і потім гранулюють у обортовому грануляторі при розпиленні водою (до 10%).

Одержані гранули сушать у сушарці з рухомим шаром для видалення надлишкової води.

Приклад 2G.

Готують порошок для розпилення такого складу

Активний інгредієнт	1 до 10%
Надтонкий порошок тальку	99 до 90%

Інгредієнти ретельно змішують і далі подрібнюють як було потрібно для одержання тонкодисперсного порошку. Цей порошок може бути нанесений на осередок інвазії членистоногими, наприклад, звалищ відходів, продуктів, що зберігаються або предметів домогосподарства, або тварин, інвазованих чи таких, що наражаються на ризик інвазії членистоногими, для боротьби з членистоногими шляхом зараження через рот. Придатні способи нанесення пилючого порошку на осередок інвазії членистоногими включають механічні розпилювачі, пристрої для розпилення струшуванням «від руки» (ручні шейкери) або пристрої для самообпилювання свійської худоби.

Приклад 2H.

Готують їстівну принаду такого складу.

Активний інгредієнт	0,1 до 1,0%
Пшеничне борошно	80%
М'яса	19,9 до 19%

Інгредієнти ретельно змішують і формують, як вимагалось, у форму принади. їстівна принада може бути розсипана, наприклад, у домашніх чи суспільних приміщеннях, наприклад, у кухнях, лікарнях чи складах, або у зовнішніх площах, уражених членистоногими, наприклад, мурахами, сараною, тарганами чи мухами, для боротьби з членистоногими шляхом зараження через рот.

Приклад 2I.

Готують композицію у розчині такого складу:

Активний інгредієнт	15%
Диметилсульфоксид	85%

Активний інгредієнт розчиняють у диметилсульфоксиді при перемішуванні, і, якщо було потрібно, при нагріванні. Цей розчин може бути введений через шкіру як нанесена аплікація для домашніх тварин, інвазованих членистоногими або після стерилізації шляхом фільтрації через політетрафторетиленову мембрану (розмір пір 0,22 мікрметри) парентеральною ін'єкцією при кратності введення від 1,2 до 12мл розчину на 100кг ваги тіла тварини.

Приклад 2J.

Готують змочуваний порошок такого складу:

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

Ethylan BCP абсорбують на аеросилі (Aerosil), який потім змішують з іншими інгредієнтами і подрібнюють у молотковому млині для одержання змочуваного порошку, який може бути розведений водою до концентрації активного інгредієнта від 0,001% до 2% за масою і нанесений на осередок інвазії членистоногими, наприклад, личинками двокрилих або нематодами, рослин шляхом розпилення або на свійських тварин, інвазованих чи таких, що наражаються на ризик інвазії членистоногими, гельмінтами або найпростішими, шляхом розпилення чи занурення або пероральним введенням з питною водою, для боротьби з членистоногими, гельмінтами або найпростішими.

Приклад 2K.

Композицію для пілюль уповільненого вивільнення формують з гранул, які містять нижчевказані компоненти і різному відсотковому співвідношенні (подібно до тих, що були описані для попередніх композицій) в залежності від вимог.

Активний інгредієнт
Агент для загущення
Агент для уповільненого вивільнення
Зв'язуюче

Ретельно перемішані інгредієнти формують у гранули, які пресують у пілюлі з питомою вагою 2 або більше. Вони можуть бути введені перорально жуйним свійським тваринам для затримки у першому та другому відділах шлунку щоб забезпечити безперервне повільне вивільнення активної сполуки на протязі тривалого періоду часу для боротьби з інвазією жуйних свійських тварин членистоногими гельмінтами або найпростішими.

Приклад 2L

Композиція для повільного вивільнення у формі гранул, таблеток брикетів і т. ін. може бути одержана із таким складом:

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

Компоненти змішують і потім формують у придатну форму шляхом екструзії з розплаву або пресування. Ці композиції використовують, наприклад, для додання до стоячої води або для виготовлення нашийників чи вушних борок для прикріплення до домашніх тварин для боротьби зі шкідниками при повільному вивільненні.

Приклад 2M.

Готують вододисперговані гранули такого складу:

Активний інгредієнт	85% (максимум)
Полівінілпіролідон	5%
Атапульгітова глина	6%
Лаурилсульфат натрію	2%
Гліцерин	2%

Інгредієнти змішують у вигляді 45% суспензії з водою і піддають вологому помелу до розміру часток 4 мікрон, потім піддають розпилювальний сушці для видалення води.

Хоч винахід описано у термінах різних кращих втілень, опитному фахівцю буде зрозуміло, що різні модифікації, заміни, пропуски та зміни можуть бути зроблені без відхилення від суті винаходу. Відповідно передбачається, що предмет даного винаходу обмежений лише предметом нижченаведеної формули, включаючи її еквіваленти.