

Descriere:

Invenția se referă la domeniul chimiei, în particular la derivații oxadiazinei, care pot fi utilizați în calitate de biocide, de exemplu, insecticide.

Sunt cunoscuți compuși eterociclici, conținând grupe de piridil, care sunt utilizați în calitate de insecticide [1].

Produsul intermediar pentru obținerea insecticidelor este obținut prin interacțiunea derivaților nitro sau ciano cu 2-iminoimidazolinel și 2-iminotetrahidropirimidinel [2].

Sunt utilizate de asemenea oxadiazinate substituie în calitate de pesticide [3,4]. Proprietățile biologice ale acestor compuși biologici, aplicați pentru combaterea dăunătorilor nu dau, însă, efectul dorit, deci apare necesitatea de a obține alți compuși, care posedă o activitate biologică mai înaltă.

Invenția se referă la derivați de oxadiazină cu formula generală I



în care

A este un radical nesubstituit sau mono- până la tetrasubstituit aromatic sau nearomatic, monociclic sau biciclic, eterociclic, în care unul sau doi dintre substituenții lui A pot fi selectați din grupul constând din halogen- \dot{N}_1 - \dot{N}_3 -alchil, ciclopropil, halogenciclopropil, \dot{N}_2 - \dot{N}_3 -alchenil, \dot{N}_2 - \dot{N}_3 -alchinil, halogen- \dot{N}_2 - \dot{N}_3 -alchenil, halogen- \dot{N}_2 - \dot{N}_3 -alchinil, halogen- \dot{N}_1 - \dot{N}_3 -alcoxi, \dot{N}_1 - \dot{N}_3 -alchiltio, halogen- \dot{N}_1 - \dot{N}_3 -alchiltio, aliloxi, propargiloxi, aliltio, propargiltio, halogenaliloxi, halogenaliltio, ciano și nitro și unul până la patru dintre substituenții lui A pot fi selectați din grupul constând din \dot{N}_1 - \dot{N}_3 -alchil, \dot{N}_1 - \dot{N}_3 -alcoxi și halogen;

R - este hidrogen, \dot{N}_1 - \dot{N}_6 -alchil, fenil- \dot{N}_1 - \dot{N}_4 -alchil, \dot{N}_3 - \dot{N}_6 -cicloalchil, \dot{N}_2 - \dot{N}_6 -alchenil sau \dot{N}_2 - \dot{N}_6 -alchinil; și X este N - NO₂ sau X- CN în formă liberă sau sub formă de sare a acestor compuși, la remediile pentru combaterea vătămătorilor, la pesticide al căror ingredient activ este selectat din acești compuși și tautomeri, în fiecare caz în formă liberă sau în formă de săruri utilizabile agrochimic.

Unii dintre compușii cu formula I pot exista în forme tautomere. Dacă, de exemplu, R este hidrogen, atunci compușii corespunzători I, de exemplu cei ce au o structură parțială de 3-H-4-imino-perhidro-1,3,5-oxadiazină, pot exista într-un echilibru cu tautomerii corespunzători care au o structură parțială de 4-amino-1,2,5,6-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină. Compușii I de mai sus și care urmează, se iau în considerare drept tautomerii corespunzători, chiar dacă nu se face o mențiune specială la fiecare caz individual.

Compușii I care au cel puțin un centru bazic pot forma, de exemplu, săruri de adiție acide. Aceste săruri de adiție acide se formează, de exemplu, cu acizi tari anorganici, ca acizii minerali, de exemplu percloric, sulfuric, azotic, azotos, acid fosforic sau acid hidrohalic, cu acizi tari carboxilici organici ca acizii nesubstituiți sau substituiți, de exemplu halogen-substituiți, C₁-C₄ alcancarboxilici, de exemplu acidul acetic, sau acizi dicarboxilici nesaturați sau saturați de exemplu acidul oxalic, acidul malonic, acidul succinic, acidul maleic, acidul fumaric sau acidul ftalic sau acizi hidroxicarboxilici, de exemplu, acidul ascorbic, acidul lactic, acidul malic, acidul tartric sau acidul citric, sau acidul benzoic, sau cu acizi organici sulfonici, astfel ca acizii nesubstituiți sau substituiți, de exemplu halogen-substituiți, C₁-C₄ alcani sau arilsulfonici, de exemplu acidul metan sau p-toluensulfonic. Compușii I care au cel puțin o grupă acidică pot mai târziu să formeze săruri cu baze. Săruri corespunzătoare cu bazele sunt, de exemplu, săruri metalice ca săruri ale metalelor alcaline sau ale metalelor alcalino-pământoase, de exemplu sărurile de sodiu, sărurile de potasiu sau de magneziu, sau sărurile de amoniu sau cu o amină organică, ca morfolina, piperidina, pirolidina, o mono-, di- sau trialchilamină inferioară, de exemplu etil-, dietil-, trietil- sau dimetilpropilamina, sau o mono-, di- sau trihidroxi-alchilamină inferioară, de exemplu mono-, di- sau trietanolamina. Deseori, sărurile interne corespunzătoare pot fi de asemenea formate, sărurile preferate conform invenției sunt săruri avantajoase din punct de vedere agrochimic, totuși, invenția cuprinde săruri care sunt dezavantajoase pentru scopuri agrochimice. De exemplu săruri care sunt toxice pentru albinele care produc miere sau pentru pește și care se folosesc, de exemplu, pentru izolarea sau purificarea compușilor propriu-ziși sau sărurilor lor utilizabile agrochimic. Referitor la strânsa relație între compușii I în formă liberă sau sub formă de săruri ale lor, compușii liberi I sau sărurile lor trebuie înțeleși ca mai sus și cele ce urmează ca semnificație dacă este adecvat, de asemenea sărurile corespunzătoare și compușii I liberi, respectiv. Același lucru se aplică la tautomerii compușilor I și sărurilor lor. În general se preferă, în fiecare caz, forma liberă.

În calitate de eteroatom în inelul de bază al radicalului eterociclic A pot fi toate elementele Tabelului Periodic care pot forma cel puțin două legături covalente.

Halogenul, ca grup și ca element structural al altor grupuri și compuși, ca halogenalchil, halogenalchiltio, halogenalcoxi, halogenciclopropil, halogenalchenil, halogenalchinil, halogenaliloxi și halogenaliltio, este fluorul, clorul, bromul sau iodul, în particular fluorul, clorul sau bromul, în special fluorul sau clorul, în particular clorul.

Grupurile conținând carbon, afară de cele altfel definite, conțin în fiecare caz de la 1 la 6, preferabil de la 1 la 3, în particular 1 sau 2 atomi de carbon.

Cicloalchil este ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil sau ciclohexil, preferabil ciclopropil.

Alchil, ca grup în sine și ca element structural al altor grupuri și compuși ca fenilalchil, halogenalchil, alcoxi, halogenalcoxi, alchiltio și halogenalchiltio, este, luând în considerare numărul de atomi de carbon conținuți în grupul sau compusul particular, fie în lanț drept, de exemplu metil, etil, propil, butil, pentil sau hexil, sau ramificat, de exemplu, izopropil, izobutil, sec-butil, terț-butil, izopentil, neopentil sau izohexil.

Alchenil, halogenalchenil, alchinil sau halogenalchinil sunt lanțuri drepte sau ramificate ce conțin două sau, preferabil, o legătură nesaturată carbon-carbon. Dubla sau tripla legătură a acestor substituenți este preferabil separată de partea rămasă a compusului I de cel puțin un atom de carbon saturat. Exemple care pot fi menționate sunt alil, metalil, but-2-enil, but-3-enil, propargil, but-2-inil și but-3-inil.

Grupuri și compuși conținând carbon substituit cu halogen ca halogenalchil, halogenalchiltio, halogenalcoxi, halogenciclopropil, halogenalchenil, halogenalchinil, halogenaliloxi și halogenaliltio, pot fi parțial halogenate sau perhalogenate, când în cazul polihalogenării, substituenții halogen pot fi identici sau diferiți. Exemple de halogenalchil, ca grup în sine și ca element structural al altor grupuri și compuși ca halogenalchiltio și halogenalcoxi, sunt metil care este mono- până la trisubstituit cu fluor, clor, și/sau

brom, ca CHF_2 sau CF_3 ; etil care este mono- până la pentasubstituit cu fluor, clor și/sau brom, ca CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2HCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF sau CClFCHClF ; propil sau isopropil, fiecare este mono- până la heptasubstituit cu fluor, clor și/sau brom, ca $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ sau $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$; și butil sau un isomer al lor, fiecare poate fi mono- până la nonsubstituit prin fluor, clor și/sau brom, ca $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHF}_2$, $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ sau $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$. Exemple de halogenalchenil sunt 2,2-difluoroeten-1-il, 2,2-dicloroeten-1-il, 2-cloroprop-1-en-3-il, 2,3-dicloroprop-1-en-3-il și 2,3-dibromoprop-1-en-3-il.

Exemple de halogenalchinil sunt 2-cloroprop-1-en-3-il; 2,3-dicloroprop-1-en-3-il și 2,3-dibromo-prop-1-en-3-il.

Exemple de halogeniciclopripil sunt 2-clorociclopripil, 2,2-difluorociclopripil și 2-cloro-2-fluorociclopripil.

Exemple de halogenaliloxi sunt 2-cloroprop-1-en-3-iloxi, 2,3-dicloroprop-1-en-3-iloxi și 2,3-dibromoprop-1-en-3-iloxi.

Exemple de halogenaliltio sunt 2-cloroprop-1-en-3-iltio, 2,3-dicloroprop-1-en-3-iltio și 2,3-dibromoprop-1-en-3-iltio.

În fenilalchil, un grup alchil legat la restul compusului I, este substituit cu un grup fenil, în acest caz grupul alchil este preferabil să fie legat direct și grupul fenil e preferabil să fie legat într-o poziție mai înaltă ca poziția α , cel mai preferabil în poziția ω , față de grupul alchil.

Exemple sunt benzil, 2-fenil și 4-fenilbutil.

Realizări preferate în conformitate cu scopul invenției sunt:

(1) Un compus cu formula I, în care A - este un radical nesubstituit sau mono- până la tetrasubstituit aromatic sau non-aromatic, monociclic sau biciclic eterociclic, unde unul până la doi dintre substituenții lui A pot fi selectați din grupul constând din halogen- C_1 - C_3 -alchil, ciclopripil, halogeniciclopripil, C_2 - C_3 -alchenil, C_2 - C_3 -alchinil, halogen C_2 - C_3 -alchenil, halogen C_2 - C_3 -alchinil, halogen C_1 - C_3 -alcoxi, C_1 - C_3 -alchiltio, halogen C_2 - C_3 -alchiltio, aliloxi, propargiloxi, aliltio, propargiltio, halogenaliloxi, halogenaliltio, ciano și nitro, și unul până la patru din substituenții lui R pot fi selectați din grupul, constând din $\dot{\text{N}}_1$ - $\dot{\text{N}}_3$ -alchil, $\dot{\text{N}}_1$ - $\dot{\text{N}}_3$ -alcoxi și halogen;

R - este hidrogen, C_1 - C_6 -alchil, C_3 - C_6 -cicloalchil, C_2 - C_6 -alchenil sau C_2 - C_6 -alchinil;

și

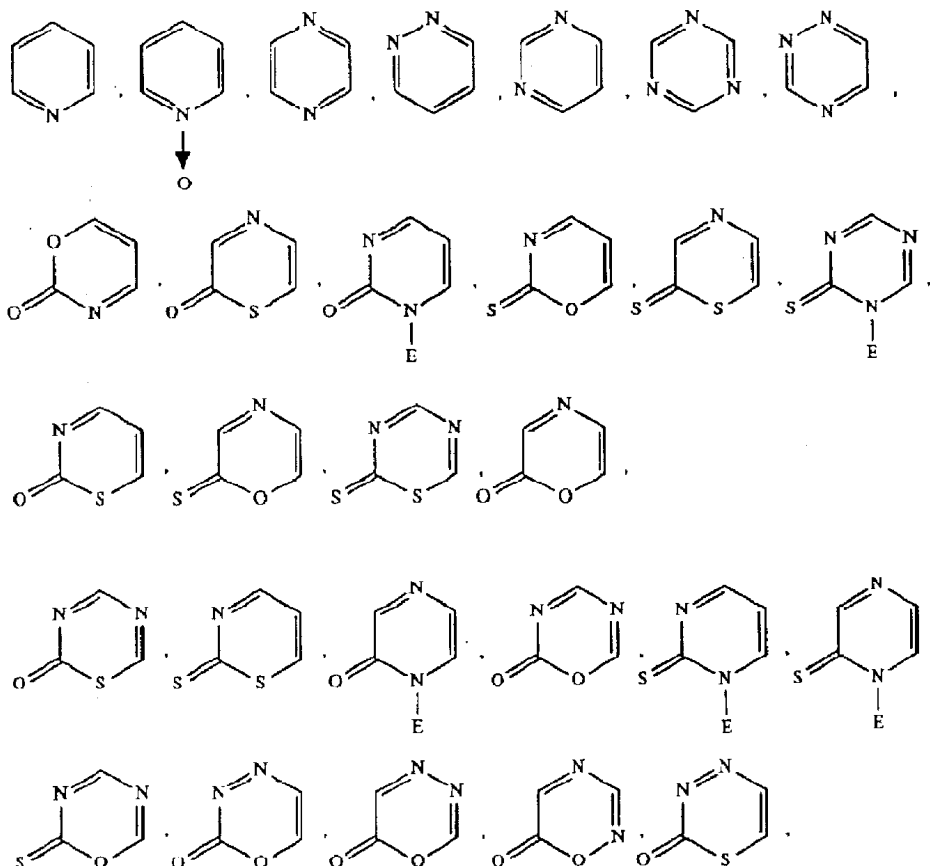
X este N - NO_2 sau N - CN;

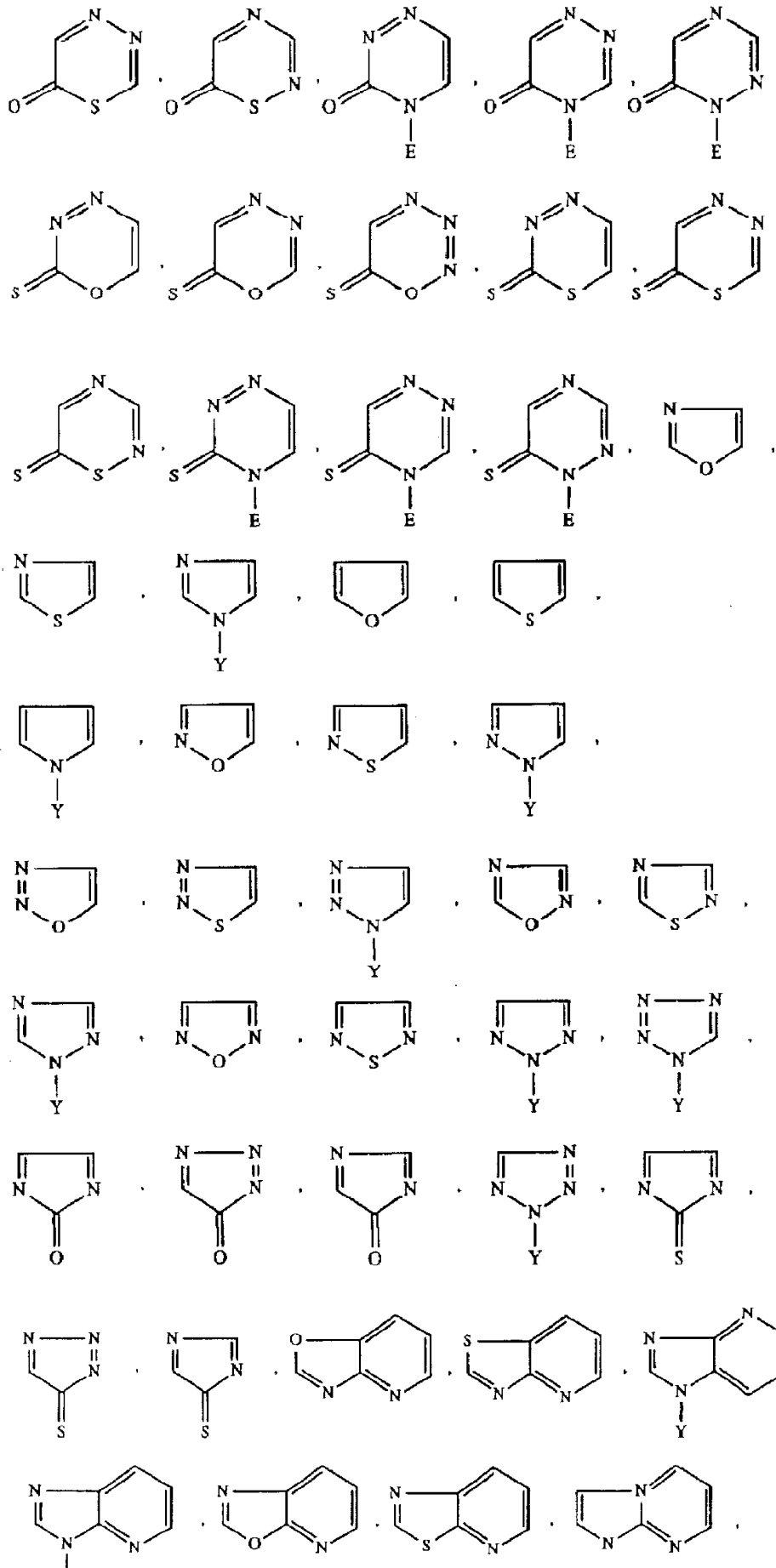
(2) Un compus cu formula I, în care structura inelului de bază al lui A este compusă dintr-un inel care are 5 sau 6 membri și la care un alt inel având 5 sau 6 membri poate fi fuzionat, în particular un inel având 5 sau, preferabil, 6 membri în inel.

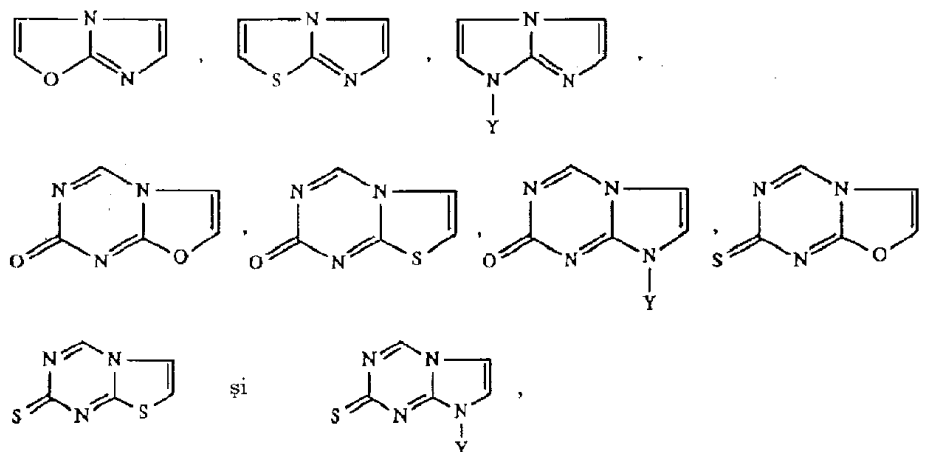
(3) Un compus cu formula I, în care inelul de bază cu structura A este nesaturat și are, în particular, o dublă legătură sau, preferabil, 2 până la 4, preferabil conjugate, duble legături, preferabil în care structura inelului de bază are 2 duble legături, preferabil conjugate, în particular în care structura inelului de bază are caracter aromatic.

(4) Un compus cu formula I, în care structura inelului de bază al lui A are de la 1 în sus inclusiv 4, în particular de la 1 în sus inclusiv 3, în special 1 sau 2 eteroatomi, de preferință 1 eteroatom.

(5) Un compus cu formula I în care structura inelului de bază al lui A este selecționată din grupul constând din structurile de inele baze:







în care E în fiecare caz este C₁-C₃-alchil, Y în fiecare caz este hidrogen, C₁-C₃- alchil sau ciclopropil, iar E și Y respectiv nu se referă la substituții lui A, dar aderă la structura de bază a inelului.

(6) Un compus cu formula I în care structura de bază a inelului lui A are 1,2 sau 3 eteroatomi selectați din grupul constând din oxigen, sulf sau azot, unde nu mai mult de unul dintre eteroatomii din structura de inel de bază este un atom de oxigen și nu mai mult de unul dintre eteroatomii din structura inelului bazic este un atom de sulf, în particular în care structura inelului de bază are 1,2 sau 3 eteroatomi selectați din grupul constând din oxigen, sulf sau azot, în care nu mai mult de unul dintre eteroatomii din structura inelului de bază este un atom de oxigen sau de sulf, preferabil cel puțin un atom de azot;

(7) Un compus cu formula I, în care A este legat prin un atom de C al structurii de inel de bază la partea rămasă a compusului I;

(8) Un compus al formulei I în care A este nesubstituit sau disubstituit de substituții aleși din grupul constând din halogen, C₁-C₃- alchil, halogen- C₁-C₃-alchil, C₁-C₃-alcoxi și halogen- C₁-C₃-alcoxi, preferabil în care A este nesubstituit sau mono- sau disubstituit cu substituții selectați din grupul constând din halogen și C₁-C₃- alchil;

(9) Un compus cu formula I în care structura inelului de bază al lui A este un grup piridil, 1-oxidopiridinio sau tiazolil, preferabil în care structura inelului de bază al lui A este un grup pirid-3-il, 1-oxido-3-piridinio sau tiazol-5-il, în particular în care A este un grup pirid-3-il, 2-halogenpirid-5-il, 2,3-dihalogenpirid-5-il, 2-C₁-C₃- alchilpirid-5-il, 1-oxido-3-piridinio, 2-halogen-1-oxido-5-piridinio, 2,3-dihalogen-1-oxido-5-piridinio sau 2-halogen-tiazol-5-il, în particular în care A este un grup pirid-3-il, 2-halogenpirid-5-il, 2-halogen-1-oxido-5-piridinio sau 2-halogen-tiazol-5-il, preferabil în care A este un grup 2-cloropirid-5-il, 2-metilpirid-5-il, 1-oxido-3-piridinio, 2-cloro-1-oxido-5-piridinio, 2,3-dicloro-1-oxido-5-piridinio sau 2-clorotiazol-5-il, în special în care A este un grup pirid-3-il, 2-cloropirid-5-il, 2-clor-1-oxido-5-piridinio sau 2-clorotiazol-5-il, în particular în care A este un grup 2-cloropirid-5-il sau, preferabil, 2-clorotiazol-5-il;

(10) Un compus cu formula I în care R este C₁-C₆-alchil, fenil- C₁-C₄- alchil, C₃-C₆-cicloalchil, C₃-C₄-alchenil sau C₃-C₄-alchilil, preferabil C₁-C₆-alchil, fenil- C₁-C₄-alchil, C₃-C₄-alchenil sau C₃-C₄-alchilil, în particular C₁-C₄-alchil, preferabil metil;

(11) Un compus cu formula I în care X este N-NO₂;

(12) Un compus cu formula I în care A este un grup piridil, 1-oxidopiridinio sau tiazolil care este legat prin un atom de C al structurii inelare de bază la restul de compus I și care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit cu substituții selectați din grupul constând din halogen și C₁-C₃-alchil, R este C₁-C₆-alchil, fenil- C₁-C₄-alchil, C₃-C₆-cicloalchil, C₃-C₄- alchenil sau C₃-C₄-alchilil și X este N-NO₂ sau N-CN;

(13) Un compus cu formula I în care A este un grup 2-cloropirid-5-il, 2-metilpirid-5-il, 1-oxido-3-piridinio, 2-cloro-1-oxido-5-piridinio, 2,3-dicloro-1-oxido-5-piridinio sau 2-cloro-tiazol-5-il, R este C₁-C₄-alchil și X este N-NO₂;

(14) Un compus cu formula I în care A este un grup 2-clorotiazol-5-il sau 2-cloropirid-5-il, R este C₁-C₄- alchil și X este N-NO₂.

Compușii cu formula I care sunt în mod particular preferați conform scopului acestei invenții sunt cei menționați în Exemplele H3 și H4.

În mod specific se preferă următorii compuși conform invenției:

- 5-(2-clorpirid-5-il-metil)-3-metil-4-nitroiminoperhidro-1,3,5-oxa-diazină,
- 5-(2-clortiazol-5-il-metil)-3-metil-4-nitroiminoperhidro-1,3,5-oxa-diazină,
- 3-metil-4-nitroimino-5-(1-oxido-3-piridinometil)-perhidro-1,3,5-oxadiazină,
- 5-(2-clor-1-oxido-5-pirimidinometil)-3-metil-4-nitroiminoperhid-ro-1,3,5-oxadiazină și
- 3-metil-5-(2-metilpirid-5-il-metil)-4-nitroiminoperhidro-1,3,5-oxadiazină.

Materialele de bază menționate mai sus și în continuare care se folosesc pentru prepararea compușilor I sau corespunzător a tautomerilor lor, în particular în formă liberă sau de sare, sunt cunoscute sau pot fi preparate prin procedeul cunoscut.

Varianta a):

Baze adecvate pentru a facilita reacția sunt, de exemplu, hidroxizii, hidrizii, amidele, alcanolații, acetatii, carbonații, dialchilamidele sau alchilsililamidele metalelor alcaline sau alcalino-teroase, alchilaminele, alchilendiaminele, libere sau N-alchilate, cicloalchilaminele saturate sau nesaturate, heterociclii basici, amoniu hidroxizii și aminele carbociclice. Exemple care trebuie menționate sunt hidroxidul de sodiu, hidrură de sodiu, amidură de sodiu, metanolat de sodiu, acetat de sodiu, carbonat de sodiu, terț-butanolat de potasiu, hidroxid de potasiu, carbonat de potasiu, hidrură de potasiu, litu diizopropilamidă, potasiu bis (trimetilsilil) amidă, hidrură de calciu, trietilamină, diizopropiletilamină, trietilenediamină, ciclohexilamină, N-ciclohexil-N,N-dimetilamină, N,N-diethylamină, piridină, 4-(N,N-dimetilamino)-piridină, chinuclidină, N-metilmorfolină, benziltrimetilamoniumhidroxid și 1,5-diazabicyclo (5.4.0) undec-5-enă (DBU).

Catalizatori acizi care facilitează reacția sunt, de exemplu, acizii, folosiți în cantități catalitice, care au fost menționați mai sus pentru formarea sărurilor de adăție acidă ca compușii I.

Reacții pot reacționa unul cu altul, fără adaos de solvent sau diluent, de exemplu în stare de topitură.

Totuși, în majoritatea cazurilor este avantajos să se adauge un solvent inert, un diluent sau un amestec al acestora. Se pot da următoarele exemple de astfel de solvenți sau diluenți: hidrocarburi și halohidrocarburi aromatice, alifatic și aliciclice, ca benzen, toluen, xilen, mesitilenă, tetralină, clorobenzen, diclorobenzen, bromobenzen, eter de petrol, hexan, ciclohexan, diclorometan, trichlorometan, tetrachlorometan, dicloroetan, tricloroetan sau tetrachloroetan; eteri, ca acetat de etil, eteri ca dietil eter, dipropil eter, diizopropil eter, dibutil eter, terț-butil metil eter, etilen glicol monometil eter, etilen glicol monoetil eter, etilen glicol dimetil eter, dimetoxidietil eter, tetrahidrofuran sau dioxan; cetone, ca acetona, metil etil cetona sau metil izobutil cetona; alcooli, ca metanol, etanol, propanol, izopropanol, butanol, etilen glicol sau glicerol; amide, ca N,N-dimetilformamidă, N,N-dietilformamidă, N,N-dimetilacetamidă, N-metilpirolidonă sau hexametilfosforic triamidă; nitrili, ca acetonitril sau propionitril; și sulfoxizi, ca dimetil sulfoxid. Dacă reacția este condusă în prezența unei baze, atunci bazele utilizate în exces, ca trietilamina, piridina, N-metilmorfolina sau N,N-dietilanilina, pot acționa ca solvenți sau diluenți. Dacă reacția este condusă în prezența unui catalizator acid, atunci acizii utilizați în exces, de exemplu acizii organici carboxilici tari, astfel ca acizii C₁-C₄-alcancarboxilici, nesubstituiți sau substituiți, de exemplu halogen-substituiți, de exemplu acid formic, acid acetic sau acid propionic, pot de asemenea acționa ca solvenți sau diluenți.

Reacția este condusă în mod avantajos la un interval de temperatură de la 0°C până la +180°C, preferabil de la +10°C până la +130°C, în multe cazuri într-un interval între temperatura camerei și temperatura de reflux a amestecului de reacție.

Apa de reacție, care se formează în timpul reacției, poate fi îndepărtată cu ajutorul unui separator de apă, prin distilare azeotropă sau prin adăugare de site moleculare adecvate.

Un compus I care poate fi obținut conform procedurii sau printr-un procedeu diferit poate fi convertit într-un compus diferit I în mod cunoscut prin replasarea unuia sau mai multor substituenți ai compusului inițial I într-o manieră obișnuită prin (a) diferiți substituenți.

În cazul compușilor I care au un radical nesubstituit A, de exemplu, substituenții pot fi introduși în radicalul A, sau, în cazul compușilor I care au un radical substituit A, de exemplu, substituenții radicalului A pot fi înlocuiți cu alți substituenți.

În funcție de felul în care au fost alese condițiile de reacție și materiile prime pentru a fi adecvate, este posibil să se înlocuiască, într-o etapă a reacției, numai un substituent printr-un substituent diferit conform invenției, sau câțiva substituenți prin alți substituenți conform invenției.

Sărurile compușilor I pot fi convertite în manieră obișnuită în compuși liberi I, de exemplu sărurile de adiție acidă prin tratare cu un agent bazic adecvat, sau cu un reactiv schimbător de ioni adecvat, și sărurile cu baze, de exemplu, prin tratare cu un acid corespunzător sau un reactiv schimbător de ioni adecvat.

Sărurile compușilor I pot fi convertite într-o manieră cunoscută în sine în diferite săruri ale compusului I, de exemplu sărurile de adiție acidă în săruri de adiție acidă diferite, de exemplu prin tratarea unei sări a unui acid anorganic cu acidul clorhidric, cu o sare metalică corespunzătoare, cum ar fi sarea de sodiu, bariu sau argint a unui acid, de exemplu folosind acetatul de argint, într-un solvent adecvat, în care o sare anorganică care s-a format, de exemplu clorura de argint, este insolubilă și astfel se separă din amestecul de reacție.

Depinzând și de condițiile de reacție compusul I care are proprietăți de formare a sărurilor se poate obține în formă liberă sau în formă de săruri.

Compusul I și tautomerii lui, în fiecare caz liberi sau în formă de sare, pot fi prezenți în forma unuia din izomerii posibili sau ca amestec al acestora, de exemplu ca izomeri puri, cum ar fi antipozii și/sau diastereomerii, sau ca amestecuri izomere, cum ar fi amestecuri enantiomere, de exemplu racemați depinzând de numărul și de configurația absolută și relativă a atomilor de carbon asimetrici în molecule și/sau de configurația legăturilor duble nearomatice în moleculă; invenția se referă la izomerii puri și la toate amestecurile izomere care sunt posibile, chiar când nu se menționează detalii specifice stereochemice în fiecare caz individual. Amestecurile diastereomere și amestecurile racemate ale compusului I, în formă liberă sau în formă de sare, care se pot obține conform procedurii - în dependență de materialele inițiale și procedeele alese - sau pe alte căi, pot fi separate pe baza diferențelor fizico-chimice ale componentelor în mod obișnuit pentru a da diastereoizomeri puri sau racemați, de exemplu prin cristalizare fracționată, distilare și/sau cromatografie.

Amestecurile enantiomere care pot fi obținute corespunzător, astfel ca racemații, pot fi transformate prin metode cunoscute pentru a da antipozii optici, de exemplu prin recristalizare dintr-un solvent optic activ, prin cromatografie pe adsorbenți optici, bunăoară cromatografie lichidă la presiune ridicată (HPLC) pe acetilceluloză, cu ajutorul unor microorganisme adecvate, prin clivare folosind enzime specifice, imobilizate, prin formarea unor compuși de incluziune, de exemplu folosind eteri chirali coroață, în care numai un enantiomer este complex, sau prin conversia în săruri diastereomere, de exemplu prin reacția unui racemat produs bazic final cu un acid optic activ, cum ar fi un acid carboxilic, de exemplu acidul camforic, acidul tartaric sau acidul malic sau un acid sulfonic, de exemplu acidul camforsulfonic, și separarea amestecului rezultat de diastereomeri, de exemplu prin cristalizare fracționată până când ei diferă după proprietățile lor de solubilitate, pentru a da diastereomeri, din care enantiomerul dorit poate fi eliberat prin adăugare de agenți corespunzători, de exemplu baze, pentru a reacționa cu ele.

Diastereomerii sau enantiomerii puri se pot obține nu numai prin separarea amestecurilor izomere corespunzătoare dar și prin procedeele generale cunoscute de sinteză diastereoselectivă sau enantioselectivă.

Dacă componentele individuale diferă cu privire la activitatea lor biologică, este avantajos să se izoleze sau sintetizeze, în fiecare caz, izomerul cel mai efectiv din punct de vedere biologic, de exemplu amestecul enantiomer sau diastereomer, sau amestecul izomer, de exemplu amestecul enantiomer sau amestecul diastereomer.

Compusul I în formă liberă sau în formă de sare, poate fi de asemenea obținut în formă de hidrați și/sau poate include alți solvenți, de exemplu solvenți care pot fi folosiți pentru compuși care se cristalizează în formă solidă.

Acțiunea insecticidă a ingredientelor active, conform invenției, poate fi directă, de exemplu prin distrugerea dăunătorilor, imediată sau după o anumită perioadă, de exemplu în timpul năpârlirii, sau indirectă, de exemplu prin micșorarea depunerii ouălor și/sau prin reducerea ratei de clocire când o activitate bună corespunde unei rate a mortalității de cel puțin 50-60%.

Exemple de dăunători animalii sunt:

din ordinul Lepidoptera, de exemplu:

Acleris spp., Adoxophyes spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Anticarsia gemmatalis, Archip 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*, *Lithocollethis* 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., *Sparganotheris* spp., *Spodoptera* spp., *Synanthedon* spp., *Thaumatopoea* spp., *Tortrix* spp., *Trichoplusia ni* și *Yponomeuta* spp.;

din ordinul Coleoptera, de exemplu:

Agriotes spp., *Anthonomus* spp., *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Cosmopolites* spp., *Curculio* spp., *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Eremnus* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus* spp., *Melolontha* spp., *Orycaephilus* spp., *Otiorhynchus* spp., *Phlyctinus* spp., *Popillia* spp., *Psylliodes* spp., *Rhizopertha* spp., *Scarabeidae*, *Sitophilus* spp., *Sitotroga* spp., *Tenebrio* spp., *Tribolium* spp. și *Trogoderma*;

din ordinul Orthoptera, de exemplu:

Blatta spp., *Blattella* spp., *Grylotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta* spp., *Periplaneta* spp. și *Schistocerca* spp.;

din ordinul Isoptera, de exemplu:

Reticulitermes spp.;

din ordinul Psocoptera, de exemplu:

Liposcelis spp.;

din ordinul Anoplura, de exemplu:

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

din ordinul Mallophaga, de exemplu:

Damalinea spp. și *Trichodectes* spp.;

din ordinul Thysanoptera, de exemplu:

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

din ordinul Heteroptera, de exemplu:

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

din ordinul Homoptera, de exemplu:

Aleurothrixus floccosus, *Aleyrodes brassicae*, *Aonidiella* spp., *Aphididae*, *Aphis* spp., *Aspidiotus* spp., *Bemisia tabaci*, *Ceroplaste* spp., *Chrysomphalus aonidium*, *Chrysomphalus dictyospermi*, *Coccus hesperidum*, *Empoasca* spp., *Eriosoma larigerum*, *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*, *Quadraspidiotus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoideus* spp., *Schizaphis* spp., *Sitobion* spp., *Trialeurodes vaporariorum*, *Trioza erytrae* și *Unaspis citri*;

din ordinul Hymenoptera, de exemplu:

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

din ordinul Diptera, de exemplu:

Aedes spp., *Antherigona soccata*, *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis* spp., *Chrysomyia* spp., *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus* spp., *Drosophila melanogaster*, *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Glossina* spp., *Hypoderma* spp., *Hyppobosca* spp., *Oestrus* spp., *Orseolia* spp., *Oscinella frit*, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Rhagoletis pomonella*, *Sciara* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp. și *Tipula* spp.;

din ordinul Siphonaptera, de exemplu:

Ceratophyllus spp. și *Xenopsylla cheopis* și

din ordinul Thysanura, de exemplu:

Lepisma saccharina

Liriomyza spp., *Lucilia* spp., *Melanagromyza* spp., *Musca* spp.

Substanțele pot fi aplicate pentru protecția plantelor, în special a plantelor de cultură și decorative în agricultură, horticultură și păduri, sau a unor părți ale acestor plante, ca fructe, flori, frunziș, tulpini, tuberculi și rădăcini, și în anumite cazuri părțile noi formate ale plantelor sunt deja protejate de acești dăunători.

Astfel de recolte sunt, în particular, de cereale: grâu, orz, secară, ovăz, porumb, orez, sau sorg; sfeclă, cum ar fi sfecla de zahăr sau sfecla furajeră; fructe, de exemplu mere și pere, prune, cireșe, caise, piersici, migdale sau căpșuni, zmeură, fragi sau mure; plante leguminoase, cum ar fi bobul, fasolea, linte, mazărea sau soia, culturile pentru semințe cum ar fi rapița, muștarul, macul, măslinele, floarea soarelui, nuca de cocos, ricinul, cacao, alunele; cucurbitacee, cum ar fi dovleac, castraveți sau pepeni; plante cu fibre, cum ar fi bumbacul, inul, iuta, cânepa; citrice, de exemplu portocale, lămâi, grapefruit; vegetale, cum ar fi spanacul, salata, sparanghelul, varza, morcovul, ceapa, tomatele, cartofii sau ardeii iuți; Lauracee, cum ar fi avocado, scorțișoara sau camforul, de asemenea tutunul, nucile, cafeaua, vinetele, trestia de zahăr, ceaiul, piperul, vița, hameiul, Musacee, plantele de latex și cele decorative.

Ingredientele active sunt adecvate pentru combaterea *Aphis craccivora*, *Bemisia tabaci*, *Diabrotica balteata*, *Heliothis virescens*, *Myzus persicae*, *Nephotettix cincticeps* și *Nilaparvata lugens* în culturile de legume, porumb, fructe, orz și soia.

Alte domenii de aplicare pentru ingredientele active sunt protecția produselor depozitate și în general sectorul igienă, în particular protecția animalelor domestice și a șeptelului împotriva dăunătorilor de tipul menționat.

Invenția se referă de asemenea la pesticide, cum ar fi concentratele cu capacitate de emulsionare, suspensiile concentrate, soluțiile direct sprayabile sau diluante, pastilele care se împrăștie, emulsiile diluate, pulberile umectabile, pulberile solubile, pulberile dispersabile, prafurile, granulele și încapsulările în substanțe polimerice, tot ceea ce cuprinde cel puțin un ingredient activ și poate fi selecționat depinzând de scopurile propuse și de circumstanțele dominante.

În aceste remedii, ingredientul activ este folosit ca un ingredient activ pur, de exemplu un ingredient activ solid având mărimea particulelor specifică sau, preferabil, împreună cu cel puțin un auxiliar convențional folosit în domeniul formulării, ca extenderii, de exemplu solvenți sau purtători solizi sau compuși activi de suprafață (surfactanți).

Exemple de astfel de solvenți sunt: hidrocarburi nehidrogenate sau parțial hidrogenate aromatice, preferabil fracțiuni C₈ la C₁₂ de alchilbenzeni, cu amestec de xilină, naftaline alchilate sau tetrahidronaftalină, hidrocarburi alifatică sau cicloalifatică, ca parafină sau ciclohexan, alcoolii, ca etanol, propanol sau butanol, glicoli și eteri și esterii lor, ca propilen glicol, dipropilenă glicol eter, etilen glicol sau etilen glicol monometil eter sau etilen glicol monoetil eter, cetone, ca ciclohexanonă, izoforonă sau diacetanol alcool, solvenți polari tari ca N-metilpirolid-2-one, dimetil sulfoxid sau N,N-dimetilformamidă, apă, uleiuri vegetale epoxidate sau neepoxidate, cum ar fi ulei epoxidat sau neepoxidat, ulei de nucă de cocos sau ulei de soia, și uleiuri siliconice.

Purtătorii folosiți pentru prafuri și pulberi dispersabile, de exemplu, sunt, de regulă, minerale naturale din sol cum ar fi calcitul, talcul, caolinul, montmorillonitul sau stapulgita. Pentru îmbunătățirea proprietăților fizice este de asemenea posibil să se adauge silice înalt dispersată sau polimeri absorbant înalt dispersați. Este posibil să se utilizeze purtători adsorbant de granule de tip poros ca piatra ponce, cărămida de gresie, sepiolitul sau bentonitul, sau materiale purtătoare neabsorbante cum ar fi calcitul sau nisipul. În plus, se pot utiliza un număr mare de materiale granulate de natură anorganică sau organică, în particular dolomita sau reziduuri de plante pulverizate.

Depinzând de natura ingredientului activ care trebuie formulat, compuși activi de suprafață corespunzători sunt surfactanți neionici, cationici și/sau anionici sau amestecuri de surfactanți care au capacități de emulsionare, dispersare și de umectare bune. Surfactanții citați mai jos sunt singurii luați în vedere în exemple; literatura de specialitate descrie un mare număr de surfactanți convenționali folosiți în domeniul formulării și care corespund acestei invenții.

Surfactanții neionici potriviți sunt majoritatea derivaților poliglicol ai eterilor alcoolilor alifatici sau cicloalifatici, acizii grași saturați sau nesaturați și alchilfenoli care pot avea 3-30 grupe glicol eter și 8-20 atomi de carbon în radicalul alifatic hidrocarbonat și 6-18 atomi de carbon în radicalul alchil al alchilfenolilor. Alte substanțe sunt aducții polietilen oxidului cu polipropilenglicol solubili în apă, etilendiaminopolipropilena glicol și alchilpolipropilenglicol având 1-10 atomi de carbon în lanțul de alchil și 20-250 grupe etilenglicol eter și 10-100 grupe propilenglicol eter. Convențional, compușii de mai sus conțin 1-5 unități etilenglicol per unitate propilenglicol. Exemple de menționat sunt nonilfenol polietoxietanoli, poliglicol eteri de ulei de castor, aducții polipropilen/polietilen oxid, tributilfenoxipolietoxietanol, polietilenglicol și octilfenoxipolietoxietanol. Sunt de preferat esterii ai acizilor grași de polioxi etilen sorbitan, ca polioxi etilen sorbitan trioleat.

Surfactanții cationici sunt în principal săruri cuaternare de amoniu care au cel puțin un radical alchil cu 8-22 atomi de carbon în calitate de substituent și, ca alți substituenți, radicali inferiori, liberi sau halogenați, alchil, benzil sau hidroxi alchil inferiori. Sărurile preferate sunt sub formă de halogenuri, metilsulfați sau etilsulfați. De exemplu, clorura de stearyltrimetilamonium și bromura de benzil-di(2-cloroetil) etilamonium.

Surfactanții anionici corespunzători pot fi atât săpunuri solubile în apă cât și compuși activi de suprafață solubili în apă sintetici. Săpunurile care corespund sunt săruri ale metalelor alcaline, săruri ale metalelor alcalino-pământoase și săruri substituie sau substituie de amoniu ale acizilor grași superiori (C₁₀-C₂₂) cum ar fi sărurile de sodiu sau potasiu ale acidului oleic sau stearic, sau amestecuri naturale de acizi grași care pot fi obținuți, de exemplu, din ulei de nucă de cocos sau uleiuri vegetale; trebuie menționați acizii grași metiltaurinați. Totuși, surfactanții sintetici se folosesc mai frecvent, în particular sulfonați grași, sulfați grași, derivații sulfonați de benzimidazol sau alchilarilsulfonații. Sulfonații grași și sulfații grași sunt, de regulă, în formă de săruri metalice alcaline, săruri metalice alcalino-pământoase sau săruri de amoniu, substituie sau nesubstituie și au, ca regulă, un radical alchil având 8-22 atomi de carbon, alchil care include radicali semialchil sau acil; se pot menționa exemple ca sarea de sodiu sau sarea de potasiu a acidului lignosulfonic, a esterului dodecilsulfuric sau amestecului sulfat alcool gras preparat din acizi grași naturali.

Acest grup include de asemenea sărurile esterilor sulfurici și aducții acizilor sulfonici ai alcoolilor grași/etilen oxidului. Derivații benzimidazolului sulfonat au de preferință două grupe sulfonil și un radical de acid gras având aproximativ 8-22 atomi de C. Exemple de alchilarilsulfonați sunt sărurile de sodiu, sărurile de calciu, sau sărurile de trietanolamoniu ale acidului dodecylbenzensulfonic, ale acidului dibutilnaftalinsulfonic sau ale produsului de condensare a acidului naftalinsulfonic/formaldehidă. Alte substanțe posibile sunt fosfații, cum ar fi sărurile esterului fosforic ale aductului p-nonilfenol/(4-14) etilen oxid, sau fosfolipidele.

De regulă, compozițiile cuprind 0,1-99%, în particular 0,1-95% de ingredient activ și 1-99,9%, în particular 5-99,9% de cel puțin un auxiliar lichid, de regulă, 0-25%, în particular 0,1-20% din compoziții pot fi surfactanți (% în fiecare caz înseamnă procent masic). În timp ce compozițiile concentrate sunt mai preferabile din punct de vedere comercial, consumatorul final folosește, de regulă, compoziții diluate ale căror concentrații de ingredient activ sunt mult mai mici. Compozițiile preferate sunt, în particular (% mas.):

Concentrate cu:

Ingredient activ:	1-90 %	preferabil	5-20 %
Surfactant:	1-30 %	preferabil	10-20 %
Solvent:	5-98 %	preferabil	70 -85 %

Prafuri

Ingredient activ:	0,1-10 %	preferabil	0,1-1 %
Purtător solid	99,9 - 90 %	preferabil	99,9 - 99 %

Concentrate suspendabile

Ingredient activ:	5-75 %	preferabil	10-50 %
Apă:	94-24 %	preferabil	88-30 %
Surfactant:	1-40 %	preferabil	2 -30 %

Pulberi umectabile

Ingredient activ:	0,5-90 %	preferabil	1 - 80 %
Surfactant	0,5-20 %	preferabil	1- 15 %
Purtător solid	5-99 %	preferabil	15 - 98 %

Granule

Ingredient activ:	0,5-30 %	preferabil	3 -15 %
Purtător solid	99,5-70 %	preferabil	97-85 %

Activitatea remediilor conform invenției poate fi extinsă considerabil și adaptată circumstanțelor cerute prin adăugarea altor ingrediente active insecticide. Ingrediente active posibile care se adaugă sunt, de exemplu: compuși organofosforici, nitrofenoli și derivați, formamidine, uree, carbamați, piretroide, hidrocarburi clorurate și preparate de *Bacillus thuringiensis*.

Remediile pot cuprinde și alți auxiliari lichizi sau solizi, ca stabilizatori, de exemplu uleiuri vegetale epoxidate sau neepoxidate (bunăoară ulei de nucă de cocos epoxidat, ulei de rapiță sau ulei de soia), antispușmanți, de exemplu ulei de silicon, mijloace de protecție, regulatori de viscozitate, lianți și/sau adezivi, precum și fertilizatori sau alte ingrediente active pentru a obține efecte speciale, de exemplu acaricide, bactericide, fungicide nematocide, moluscicide sau erbicide selective.

Remediile se prepară în mod obișnuit, de exemplu, în absența de auxiliari, prin măcinare, sitare și/sau comprimare a ingredientului activ solid sau a amestecului de ingrediente, de exemplu la o particulă cu o anumită dimensiune, și, în prezența a cel puțin unui auxiliar, de exemplu prin amestec intern și/sau măcinarea ingredientului activ, sau amestec de ingredient activ, cu auxiliarii.

Ratele caracteristice ale concentrației sunt între 0,1 și 1000 ppm, preferabil între 0,1 și 500 ppm ingredient activ. Aplicarea ratelor per hectar este, de regulă, 1 la 2000 g de ingredient activ per hectar, în particular 10 la 1000 g/ha, preferabil 20 la 600 g/ha.

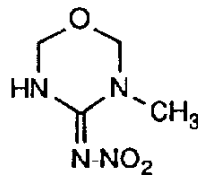
Aplicarea la frunzele plantei (aplicare foliară) când frecvența și rata de aplicare vor depinde de pericolul infestării cu daune speciale. Oricum, ingredientul activ poate de asemenea să ajungă la plante prin sistemul de rădăcini (acțiune sistemică), prin stropirea locului de plantare cu o compoziție lichidă sau prin încorporarea ingredientului activ în formă solidă în locul plantării, de exemplu în sol, de exemplu în formă de granule (aplicare în sol). La orezul nedecorticat, astfel de granule pot fi dozate la câmpul de orez inundat.

Remediile sunt de asemenea adecvate pentru a proteja materialul de propagare a plantelor, de exemplu semințe, fructe, tuberculi sau boabe, sau butași de plante, împotriva dăunătorilor animali. Materialul de propagare poate fi tratat cu compoziția înainte de plantare, de exemplu sămânța poate fi îmbrăcată înainte de însămânțare. În mod alternativ, ingredientele active conform invenției pot fi aplicate pe miezul seminței (acoperire) fie prin înmuierea miezilor într-un remediu lichid fie prin acoperirea lor cu o compoziție solidă. În mod alternativ, remediu poate fi aplicat pe terenul de plantare când materialul de propagare este plantat, de exemplu se poate aplica pe brazdă în timpul însămânțării.

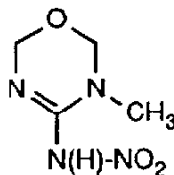
Exemplele care urmează nu sunt limitative, dar într-o anumită măsură ilustrează invenția. Temperaturile sunt date în grade Celsius.

Exemple de preparare

Exemplul H1: 3-Metil-4-nitroiminoperhidro-1,3,5-oxadiazină



sau 3-metil-4-nitroamino-1,2,3,6-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină, respectiv



30,5 g de paraformaldehidă se adaugă la temperatura camerei la un amestec de 20 g de N-metil-N'-nitrogaunidină, 17 g de trietilamină, 100 ml de dioxan și 100 ml de toluen, și amestecul este refluxat 16 ore și evaporat în vid. Reziduu este purificat pe coloana cromatografică [silicagel; diclorometan/metanol (95:5)], obținând compusul dorit care se topește la 137 până la 139°.

Exemplul H2:

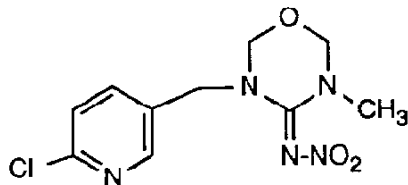
Analog procedurii descrise în Exemplul H1 se pot prepara și următorii compuși:

- 3-etil-4-nitroimino-perhidro-1,3,5-oxadiazină sau
- 3-etil-4-nitroamino-1,2,3-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină, respectiv,
- 4-nitroimino-3-propil-perhidro-1,3,5-oxadiazină,
- 4-nitroamino-3-propil-1,2,3,6-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină, respectiv (rășină),
- 3-butil-4-nitroimino-perhidro-1,3,5-oxadiazină sau 3-butil-4-nitroamino-1,2,3,6-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină, respectiv (punct de topire: 80 - 82°),
- 3-ciclopropil-4-nitroimino-perhidro-1,3,5-oxadiazină sau
- 3-ciclopropil-4-nitroamino-1,2,3,6-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină, respectiv, 3-alil-4-nitroimino-perhidro-1,3,5-oxadiazină sau
- 3-alil-4-nitroamino-1,2,3,6-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină, respectiv (rășină),
- 4-nitroimino-3-propargil-perhidro-1,3,5-oxadiazină sau 4-nitroamino-3-propargil-1,2,3,6-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină, respectiv (punct de topire: 102-104°),
- 4-cianoimino-3-metil-perhidro-1,3,5-oxadiazină sau 4-cianoamino-3-metil-1,2,3,6-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină, respectiv (punct de topire: 121-122°),
- 4-cianoimino-3-etil-perhidro-1,3,5-oxadiazină sau
- 4-cianoamino-3-etil-1,2,3,6-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină, respectiv,

4-cianoimino-3-ciclopropil-perhidro-1,3,5-oxadiazină sau
4-cianoamino-3-ciclopropil-1,2,3,6-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină, respectiv, și
4-nitroimino-3-(2-feniletil)-perhidro-1,3,5-oxadiazină sau
4-nitroamino-3-(2-feniletil)-1,2,3,6-tetrahidro-1,3,5-oxadiazină, respectiv, (punct de topire: 123-125 °).

Exemplul H3:

5-(2-Cloropirid-5-il-metil)-3-metil-4-nitroiminoperhidro-1,3,5-oxadiazină (Tabel 1, Compus nr.1.2).


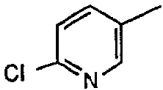
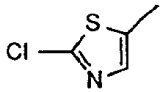
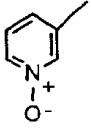
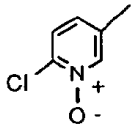
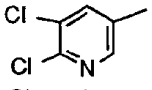
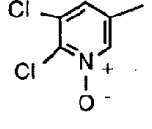
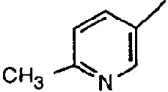
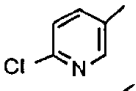
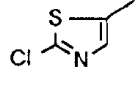


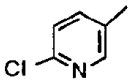

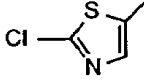

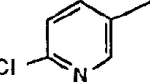
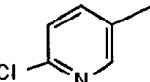
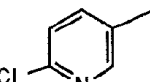
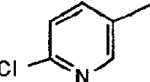
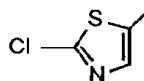
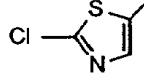
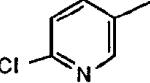
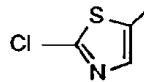
Un amestec de 1,44 g de 3-metil-4-nitroiminoperhidro-1,3,5-oxadiazină, 2,2 g de 2-cloro-5-clorometilpiridină, 3,7 g de carbonat de potasiu și 20 ml de N,N-dimetilformamidă se încălzește 4 ore la 50° și se filtrează, filtratul se evaporă în vid pe un evaporator rotativ, și reziduul se purifică prin cromatografie (silicagel; diclorometan/metanol (95:5)). Se obține compusul dorit care se topește la 116-118°.

Exemplul H4:

În mod analog cu procedeele descrise în exemplele H1 și H3 se pot prepara și alți compuși care figurează în tab. 1 și 2. Temperaturile date în coloana "Date fizice" în fiecare caz se referă la punctul de topire al compusului dat.

Tabelul 1

Compusul Nr.	A	R	Datele fizice
1.1		CH ₃	
1.2		CH ₃	116-118°
1.3		CH ₃	132-134°
1.4		CH ₃	210° (desc.)
1.5		CH ₃	188-191°
1.6		CH ₃	
1.7		CH ₃	199° (desc.)
1.8		CH ₃	141-144°
1.9		C ₂ H ₅	
1.10		C ₂ H ₅	

Verb. Nr.	A	R	Physikalische Daten
Comp. Nr.			datele fizice
			
1.12			
1.13		n-C ₃ H ₇	
1.14		n-C ₄ H ₉	rășină Harz
1.15		Allyl	rășină Harz
1.16		Propargyl	rășină 103-108°
1.17		n-C ₄ H ₉	71-73°
1.18		Propargyl	176°
1.19		CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅	Harz rășină
1.20		CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅	Harz rășină

Tabelul 2

Verb. Nr.	A	R	datele fizice -Physikalische Daten
Comp. Nr.			
2.1		CH ₃	datele fizice
2.2		CH ₃	108-109°
2.3		CH ₃	92-93°
2.4		CH ₃	
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			

Exemple (%-procent masic)

Exemplul F1: Concentrate cu capacitate de emulsionare	a)	b)	c)
Ingredient activ 1.2	25 %	40 %	50 %
Calciu dodecilbenzen sulfonat	5 %	8 %	6 %
Ulei de castor polietilen glicol eter (36 mol de EO)	5 %	-	-
Tributilfenol polietilen glicol eter (30 mol de EO)	-	12 %	4 %
Ciclohexanonă	-	15 %	20 %
Amestec de xilen	65 %	25 %	20 %
Emulsiile de orice concentrație se pot prepara din acestea prin diluare cu apă.			
Exemplul F2: Soluții	a)	b)	c)
Ingredient activ nr. 1.3	80 %	10 %	5 %
			d)
			95 %

Etilen glicol monometil eter	20 %	-	-	-
Polietilen glicol MW400	-	70 %	-	-
N-Metil-2-pirolidonă	-	20 %	-	-
Ulei epoxidat de nucă de cocos	-	-	1 %	5 %
Benzină (interval de fierbere (160-190°C))	-	-	94 %	-

Soluțiile sunt potrivite pentru folosire în formă de micropicături.

Exemplul F3: Granule	a)	b)	c)	d)
Ingredient activ nr. 1.2	5 %	10 %	8 %	21 %
Caolin	94 %	-	79 %	54 %
Silice înalt dispersată	1 %	-	13 %	7 %

Atapulgită - 90 % - 18 %

Ingredientul activ este dizolvat în diclormetan, soluția este pulverizată în purtător, apoi solventul este evaporat în vid.

Exemplul F4: Prafuri	a)	b)
Ingredient activ nr.1.2	2 %	5 %
Silice înalt dispersată	1 %	5 %
Talc	97 %	-
Caolin	-	90 %

Prafuri gata de utilizare se obțin prin amestecarea purtătorilor cu ingredientul activ.

Exemplul F5: Pulberi umectabile	a)	b)	c)
Ingredient activ nr.1.2	25 %	50 %	75 %
Ligninsulfonat de sodiu	5 %	5 %	-
Lauril sulfat de sodiu	3 %	-	5 %
Diizobutilnaftalinsulfonat de sodiu	-	6 %	10 %
Octilfenol polietilen glicol eter (7-8 mol EO)	-	2 %	-
Silice înalt dispersată	5 %	10 %	10 %
Caolin	62 %	27 %	-

Ingredientul activ este amestecat cu aditivii și amestecul e introdus într-o moară adecvată. Se obțin pulberi umectabile care pot fi diluate cu apă pentru a da suspensii de concentrația dorită.

Exemplul F6: Concentrate emulsionabile

Ingredient activ nr. 1.3	10 %
Octilfenol polietilen glicol eter (4 - 5 mol de EO)	3 %
Dodecilbensensulfonat de calciu	3 %
Ulei de castor poliglicol eter (36 mol de EO)	4 %
Ciclohexanonă	30 %
Amestec de xilen	50 %

Emulsii de orice concentrație se pot prepara din aceste concentrate prin diluare cu apă.

Exemplul F7: Prafuri	a)	b)
Ingredient activ nr. 1.2	5 %	8 %
Talc	95 %	-
Caolin	-	92 %

Prafuri gata de folosire se obțin prin amestecarea ingredientului activ cu purtătorul și trecerea amestecului printr-o moară.

Exemplul F8: Granule de extrudate

Ingredient activ nr. 1.3	10 %
Ligninsulfonat de sodiu	2 %
Carboximetilceluloză	1 %
Caolin	87 %

Ingredientul este amestecat cu aditivii, și amestecul este granulat și umezit cu apă. Acest amestec este extrudat granulat și apoi uscat în curent de aer.

Exemplul F9: Granule acoperite	
Ingredient activ nr. 1.2	3 %
Polietilenglicol (MW 200)	3 %
Caolin	94 %

Într-un amestecător granula fină a ingredientului activ este aplicată uniform pe polietilenglicol, care a fost umezit cu caolin. În acest mod se obțin granule acoperite fără praf.

Exemplul F10: Concentrate în suspensie	
Ingredient activ nr. 1.3	40 %
Etilenglicol	10 %
Nonilfenol polietilenglicol eter (15 mol de EO)	6 %
Ligninsulfonat de sodiu	10 %
Carboximetilceluloză	1 %
Formaldehidă soluție apoasă 37%	0,2 %
Ulei de silicon în formă de emulsie apoasă 75%	0,8 %
Apă	32 %

Ingredientul activ este amestecat cu aditivii. Se obține o suspensie concentrată din care suspensia de orice concentrație dorită se poate prepara prin diluare cu apă.

Exemple biologice (% - procent masic în afară de cazurile indicate).

Exemplul B1: Activitate împotriva Antonomus grandis

Plante tinere de bumbac sunt stropite cu un spray de emulsie apoasă cuprinzând 400 ppm ingredient activ.

După ce stratul de spray s-a uscat, plantele sunt populate cu 10 adulți *Antonomus grandis* și plasate într-un container de plastic. 3 zile mai târziu, este evaluat testul. Procentajul de reducere a populației și procentajul prejudiciilor alimentare (% activitate) sunt determinate prin compararea prejudiciilor alimentare la plantele tratate și cele netratate. În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o activitate bună. În special, compușii nr. 1.2, 1.3 și 2.3 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B2: Activitate împotriva Afis craccivora

Semișele de mazăre au fost infectate cu *Afis craccivora*, apoi stropite cu un spray cuprinzând 400 ppm ingredient activ și apoi incubate la 20°C. Testul este evaluat după 3 și 6 zile. Procentajul de reducere în populație (% activitate) este determinat prin compararea numărului de păduchi de plantă morți pe plante tratate și netratate. În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o activitate înaltă. În particular, compușii nr. 1.2, 1.3, 1.15, 2.2 și 2.3 manifestă o activitate peste 80%.

Exemplul B3: Activitate împotriva Bemisia tabaci

Plante pipernicite de fasole au fost plasate în cuști de plasă și populate cu *Bemisia tabaci* adulte. După ovipozitie, toți adulții au fost îndepărtați, iar 10 zile mai târziu, plantele împreună cu crisalidele au fost stropite cu un spray de emulsie apoasă, conținând 400 ppm ingredient activ. După 14 zile, procentajul ratei de clocire a ouălor este evaluat prin comparare cu loturile netratate de control. În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate. În particular, compușii nr.1.2 și 1.3 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B4: Acțiunea împotriva Ctenocephalides felis (sistemică)

Douăzeci de muște adulte din specia *Ctenocephalides felis* au fost plasate într-o colivie rotundă, pe două părți acoperită cu sită. Un container având fundul sigilat cu o membrană de parafină este plasat în colivie. În container este sânge conținând 5 ppm ingredient activ și care este încălzit constant la 37°. Muștele sug sângele prin membrană. Testul este evaluat 24 și 48 ore după încetarea experimentului. Procentajul de reducere a populației (% activitate) este determinat prin compararea numărului de muște moarte când se utilizează sânge tratat și netratat. După 24 ore de tratament, sângele este înlocuit cu sânge proaspăt care a fost de asemenea tratat. În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate. În particular, compușii nr.1.2 și 1.3 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B5: Acțiunea împotriva Diabrotica balteata

Boabe de porumb sunt stropite cu un amestec spray de emulsie apoasă conținând 400 ppm ingredient activ. După ce stratul acoperitor s-a uscat, boabele au fost populate cu 10 larve de *Diabrotica balteata* în stadiul doi și transferate într-un container de plastic. Testul este evaluat după 6 zile. Procentajul de reducere a populației (% activitate) este determinat de compararea numărului de larve moarte printre plantele tratate și netratate. În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate. În particular, compușii nr.1.2, 1.3, 1.5 și 2.3 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B6: Acțiunea împotriva Heliothis virescens

Plante tinere de soia au fost stropite cu un spray de emulsie apoasă conținând 400 ppm de ingredient activ. După ce stratul de acoperire s-a uscat, plantele s-au populat cu 10 omizi *Heliothis virescens* în primul stadiu și s-au transferat într-un container de plastic. Testul a fost evaluat după 6 zile. Procentajul de reducere în populație și în daune alimentare (% activitate) s-a determinat prin compararea numărului de omizi moarte și de daune alimentare între plantele tratate și netratate. În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o activitate bună. În particular, compușii nr. 1.2 și 1.3 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B7: Acțiunea împotriva Heliothis virescens (ovilarvicidă)

Ouăle de *Heliethis virescens* așezate pe bumbac au fost stropite cu un spray de emulsie apoasă conținând 400 ppm ingredient activ. După 8 zile, procentajul ratei de clocire a ouălor și ratele de supraviețuire a omizilor au fost evaluate prin comparație cu loturile de control netratate (% reducere în populație). În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o activitate bună.

Exemplul B8: Acțiunea împotriva Myzus persicae

Boabe de mazăre au fost infectate cu *Myzus persicae*, după care au fost stropite cu un amestec spray conținând 400 ppm ingredient activ și apoi au fost incubate la 20°. Testul este evaluat după 3 și 6 zile. Procentajul de reducere a populației (% activitate) este determinat de compararea numărului de păduchi de plante morți la plantele tratate și netratate. În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate. În particular, compușii nr. 1.2 și 1.3 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B9: Acțiunea împotriva Myzus persicae (sistemică)

Boabele de mazăre sunt infectate cu *Myzus persicae* apoi plasate cu rădăcinile într-un spray cuprinzând 400 ppm ingredient activ și apoi sunt incubate la 20°. Testul este evaluat după 3 și 6 zile. Procentajul de reducere a populației (% activitate) este determinat prin compararea numărului de păduchi de plantă morți pe plantele tratate și cele netratate. În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate. În particular, compușii nr. 1.2, 1.3 și 1.5 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B10: Acțiunea împotriva Nephrotettix cincticeps

Plantele de orez sunt stropite cu un spray de emulsie apoasă conținând 400 ppm ingredient activ. După ce stratul de spray s-a uscat, plantele s-au populat cu larve în stadiul 2 și 3. Testul este evaluat după 21 zile. Procentajul de reducere a populației (% activitate) este determinat prin compararea numărului de purici de frunze supraviețuitori pe plantele tratate și netratate. În acest test compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate. În particular, compușii nr. 1.2, 1.3 și 1.5 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B11: Acțiunea împotriva Nephrotettix cincticeps (sistemică)

Ghivece conținând plante de orez sunt plasate într-o emulsie apoasă cuprinzând 400 ppm ingredient activ. Plantele sunt apoi populate cu larve în stadiul 2 și 3. Testul este evaluat după 6 zile. Procentajul de reducere a populației (% activitate) este determinat prin compararea numerelor de purici de frunză pe plantele tratate și netratate.

În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate. În particular, compușii nr. 1.3, 1.5, 1.13, 1.15 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B12: Acțiunea împotriva Nilaparvate lugena

Plante de orez sunt stropite cu un spray de emulsie apoasă conținând 400 ppm ingredient activ. După ce stratul acoperitor s-a uscat, plantele sunt populate cu larve de purici ai plantelor în stadiile 2 și 3. Testul este evaluat după 21 de zile. Procentajul de reducere a populației (% activitate) este determinat prin compararea numărului de purici de plante supraviețuitori de pe plantele tratate și cele netratate.

În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate. În particular, compușii nr. 1.2, 1.3, 1.5, 1.8 și 2.3 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B13: Acțiunea împotriva Nilaparvata lugens (sistemică)

Ghivece conținând plante de orez au fost plasate într-o soluție de emulsie apoasă cuprinzând 10 ppm ingredient activ. Plantele au fost populate subsecvent cu larve în stadiile 2 și 3. Testul este evaluat după 6 zile. Procentajul de reducere a populației (% activitate) este determinat prin compararea numărului de purici ai plantelor de pe plantele tratate și cele netratate.

În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate. În particular, compușii nr. 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.13, 1.15, 2.2 și 2.3 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B14: Acțiunea împotriva Blattella germanica

O soluție (0.1%) de ingredient activ în acetonă este plasată într-o capsulă Petri în astfel de cantitate încât să corespundă la o rată de aplicare de 1 g/m². Când solventul s-a evaporat, 10 crisalide de *Blattella germanica* (ultimul stadiu de crisalidă) sunt plasate în capsulă și expuse la acțiunea substanței de testat timp de 2 ore. Crisalidele sunt apoi anesteziate utilizând CO₂, transferate într-o capsulă Petri curată și ținută la întuneric la 25° și la o umiditate atmosferică de circa 70%. După 48 ore, acțiunea insecticidă este determinată prin calcularea ratei de distrugere.

În acest test, compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate. În particular, compusul nr. 1.3 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B15: Acțiunea împotriva Lucilia cuprina

Câte 30-50 ouă proaspete de *Lucilia cuprina* s-au plasat în tuburi de testare în 4 ml de mediu nutritiv care a fost în prealabil amestecat cu 1 ml soluție test cuprinzând 16 ppm ingredient activ. După inocularea mediului de cultură, tuburile de testare sunt sigilate cu un tampon de vată și plasate în incubator pentru 4 zile la 30°. După aceasta larvele de aproximativ 1 cm lungime (stadiul 3) se dezvoltă în mediu netratat. Dacă substanța testată este activă, atunci larva este sau moartă sau stadiul de dezvoltare este mai jos. Testul este evaluat după 96 ore.

Compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate.

În particular, compusul nr. 1.3 manifestă o activitate de peste 80%.

Exemplul B16: Acțiune împotriva Musca domestica

O bucată de zahăr este tratată cu o astfel de cantitate de soluție de substanță de testat încât concentrația substanței de testat în zahăr să fie de 250 ppm după uscare peste noapte.

Bucata care a fost tratată astfel e plasată pe o farfurie de aluminiu împreună cu un tampon umed de vată și 10 adulți rezistenți la solicitări OP de *Musca domestica*. Farfuria este acoperită cu o cupă de sticlă și incubată la 25°. Rata de mortalitate este determinată

după 24 ore. În acest test compușii din Tab. 1 și 2 manifestă o bună activitate. În special, compusul nr. 1.3 manifestă o activitate de peste 80%.