



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

A bejelentés napja: (22) 79. 08. 23. (21) BA—3836

A bejelentés elsőbbsége:
DE: (33) 78. 08. 24 (32) (P 28 37 086.7/ (31)

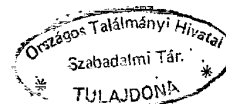
A közzététel napja: (42) 1983. 03. 23.

Megjelent: (45) 1987. 01. 31.

(11)
182453

Nemzetközi
osztályozás:

(51) NSzO,
A 01 N 47/30;
C 07 C 157/12



(72) Feltalálók: dr. SIRRENBURG Wilhelm, vegyész, Sprockhövel, dr. KLAUKE Erich, Oden-
thal, dr. HAMMANN Ingeborg, dr. KREHAN
Ingomar, zoológusok, dr. KRAUS Peter, okl.
mezőgazda, Köln, dr. STENDEL Wilhelm, ál-
latorvos, Wuppertal, DE

(73) BAYER. AG., Leverkusen, Bayerwerk, DE

(54) Hatóanyagként új N-fenil-N'-benzoil-tiokarbamid-származékokat tartalmazó inszekticid készítmények és eljárás a hatóanyagok előállítására

1

2

(57) KIVONAT

A találmány tárgya inszekticid készítmény, amely hatóanyagként 0,1—95 súly%-ban olyan N-fenil-N'-benzoil-tiokarbamid-származékot tartalmaz, amelynek (I) általános képletében

— R¹ jelentése halogénatom;
— R² jelentése hidrogénatom vagy halogénatom;
— R³ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy halogén-(1—4 szénatomos alkil)-csoport;
— R⁴ jelentése halogénatom, halogén-(1—4 szénatomos alkil)-, halogén-(1—4 szénatomos alkoxi)-, halogén-(1—4 szénatomos alkil)-tio- vagy halogén-(1—4 szénatomos alkil)-szulfonil-csoport, azzal a kikötéssel, hogy R³ jelentése halogén-(1—4 szénatomos alkil)-csoport, ha R⁴ jelentése halogénatom; és
— R⁵ jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, szilárd hordozóanyagokkal — célszerűen természetes vagy mesterséges közetlisztekkel — és/vagy folyékony hígítószerekkel — célszerűen szerves oldószerekkel, így adott esetben halogénezett szénhidrogénekkel, rövid szénláncú dialkil-formamidokkal vagy dimetil-szulfoxiddal — és adott esetben felületaktív anyagokkal — célszerűen emulgeálószerekkel, így poli(oxi-etilén)-zsírsav-észterekkel, poli(oxietilén)-zsíralkohol-éterekkel, alkil-szulfonátokkal, alkil-szulfátokkal, aril-szulfonátokkal, valamint fehérje-hidrolizátumokkal és/vagy diszpergálószerekkel, így ligninnel, szulfitszennylúggal vagy metil-cellulózzal — összekeverve.

5

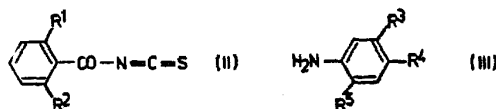
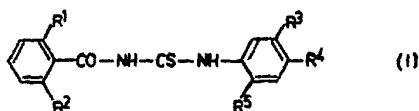
10

15

20

25

30



182453

1

A találmány tárgyai inszekticid készítmények, melyekre az jellemző, hogy hatóanyagként valamilyen új, (I) általános képletű N-fenil-N'-benzil-tiokarbamid-származékot tartalmaznak. Az (I) általános képletben

- R¹ jelentése halogénatom;
- R² jelentése hidrogénatom vagy halogénatom;
- R³ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy halogén-(1—4 szénatomos)-alkil-csoport;
- R⁴ jelentése halogénatom, halogén-(1—4 szénatomos)-alkil-, halogén-(1—4 szénatomos)-alkoxil-, halogén-(1—4 szénatomos alkil-tio- vagy halogén-(1—4 szénatomos)-alkil-szulfonil-csoport, azzal a kiegészítéssel, hogy R³ jelentése halogén-(1—4 szénatomos)-alkil-csoport, ha R⁴ jelentése halogénatom; és
- R⁵ jelentése hidrogénatom vagy halogénatom.

A találmány szerinti készítmények a hatóanyagot 0,1—95 súly% koncentrációban tartalmazzák szilárd hordozóanyagokkal — célszerűen természetes vagy mesterséges közetlisztekkel — és/vagy folyékony hígítószerrel — célszerűen szerves oldószerekkel, így adott esetben halogénezett szénhidrogénekkel, rövid szénláncú dialkil-formamidokkal vagy dimetil-szulfoxiddal — és adott esetben felületaktív anyagokkal — célszerűen emulgeálószerrel, így poli(oxi-etilén)-zsírsavészterekkel, poli(oxi-etilén)-zsíralkohol-éterekkel, alkil-szulfonál-alkil-szulfátokkal, aril-szulfonátokkal, valamint fehérje-hidrolizátumokkal és/vagy diszpergálószerekkel, így ligninnel, szulfitszenylyűggel vagy metil-cellulózzal — összekeverve. A találmány tárgya továbbá eljárás az új hatóanyagok előállítására.

Ismert, hogy bizonyos benzoil-tiokarbamid-származékok — mint például az N-(2,6-diklór-benzoil)-N'-(3,4-diklór-fenil)-tiokarbamid-származékok — inszekticid hatásúak (2 933 908. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás).

Ismert továbbá, hogy bizonyos rézvegyületek — mint például réz-oxid-klorid — fungicid és baktericid hatásúak.

A találmány szerinti új vegyületek hatásosak kártevőirtó szerként; különösen kiváló inszekticid hatásukkal tűnnek ki, ezen kívül fungicid és baktericid hatásúak.

A találmány szerinti új (I) általános képletű N-fenil-N'-benzoil-tiokarbamid-származékokat — R¹, R², R³ és R⁵ jelentése a már megadott — úgy állítjuk elő, hogy valamilyen (II) általános képletű benzoil-izotiocianát-származékot (benzoil-mustárolaj-származékot) — a képletben R¹ és R² jelentése a már megadott — adott esetben inert hígítószer jelenlétében — valamilyen (III) általános képletű helyettesített anilinszármazékkal — a képletben R³, R⁴ és R⁵ jelentése a már megadott — reagáltatunk.

A találmány szerinti (I) általános képletű új N-fenil-N'-benzoil-tiokarbamid-származékok meglepő módon lényegesen erősebb inszekticid hatásúak, mint a hozzájuk kémiai szerkezet szempontjából legközelebb álló ismert benzoil-tiokarbamid-származékok, valamint lényegesen jobb baktericid hatásúak, mint az ismert réz-oxid-klorid. A találmány szerinti készítmények tehát gazdagítják a technikát.

A találmány szerinti inszekticid készítmények előnyösen olyan vegyületet tartalmaznak, amelynek (I) általános képletében

- R¹ jelentése fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom;
- 5 — R² jelentése hidrogén-, fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom;
- R³ jelentése hidrogénatom, klóratom vagy trifluor-metil-csoport;
- R⁴ jelentése klóratom, fluor- vagy klór-fluor-(1—2 szénatomos alkil)-csoport, fluor- vagy klór-fluor-(1—2 szénatomos alkoxi)-csoport, fluor- vagy klór-fluor-(1—2 szénatomos alkil)-tio-csoport vagy fluor-(1—2 szénatomos alkil)-szulfonil-csoport, azzal a kiegészítéssel, hogy R³ jelentése trifluor-metil-csoport, ha R⁴ jelentése klóratom; és
- 10 — R⁵ jelentése hidrogénatom vagy klóratom.

Amennyiben kiindulási anyagként például 2,6-diklór-benzoil-izocianátot és 4-trifluor-metoxi-anilint alkalmazunk, a reakció az a) reakcióvázlat szerint megy végbe.

A kiindulási anyagokat a (II) és (III) általános képlettel jelölhetjük. Ezek közül a vegyületek közül azok előnyösek, amelyeknek általános képletében az R¹, R², R³, R⁴ és R⁵ szubsztituensek jelentése az előnyös (I) általános képletű vegyületeknél megadott.

A kiindulási anyagként alkalmazott (II) általános képletű benzoil-izocianát-származékok — a képletben R¹ és R² jelentése a már megadott — ismeretek, illetve az irodalomból ismert eljárásokkal állíthatók elő (Houben—Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 9, 878—879, 4. kiadás, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.) Különösen nagy tisztaságban állíthatjuk elő a (II) általános képletű vegyületeket — a képletben R¹ és R² jelentése a már megadott — trimetil-szilanil-mustárolajból a megfelelően helyettesített benzoil-halogéniddel 100—250 °C hőmérsékleten (1 215 144. számú Német Szövetségi Köztársaság-beli közzétételi irat.)

A (II) képletű benzoil-izocianátok példáuliként a következőket említjük meg:

- 2-fluor-, 2-klór-, 2-bróm- és 2-jód-benzoil-izocianát,
- 45 2,6-difluor- és 2,6-diklór-benzoil-izocianát, valamint 2-klór-6-fluor-benzoil-izotiocianát.

A szintén kiindulási anyagként alkalmazott (III) általános képletű helyettesített anilinszármazékok — a képletben R³, R⁴ és R⁵ jelentése a már megadott — is ismertek vagy ismert eljárásokkal állíthatók elő (J. Org. Chem. 29, 1—11 [1964] és 2 387 037. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás).

A (III) képletű helyettesített anilin-származékok példáuliként a következőket említjük meg: 4-(trifluor-metil)-anilin, 3,4-bisz-(trifluor-metil)-anilin, 2-klór-4-(trifluor-metil)-anilin, 3-klór-4-(trifluor-metil)-anilin, 4-klór-3-(trifluor-metil)-anilin, 4-(difluor-metoxi)-anilin, 4-(trifluor-metoxi)-anilin, 4-(trifluor-metil-tio)-anilin, 2-klór- és 3-klór-4-(trifluor-metoxi)-anilin, 2-klór- és 3-klór-4-(trifluor-metil-tio)-anilin, 4-(klór-difluor-metoxi)- és 4-(klór-difluor-metil-tio)-anilin, 2-klór- és 3-klór-4-(klór-difluor-metoxi)-anilin, 4-(2-klór-1,1,2-trifluor-etoxi)- és 4-(2-klór-1,2,2-trifluor-etil-tio)-anilin,

2-klór- és 3-klór-4-(2-klór-1,1,2-trifluor-etoxi)-anilin, 2-klór- és 3-klór-4-(2-klór-1,1,2-trifluor-etil-tio)-anilin, 4-(trifluor-metil)-szulfonil-anilin, 2-klór- és 3-klór-4-(trifluor-metil)-szulfonil-anilin.

A találmány szerinti új (I) általános képletű N-fenil-N'-benzoi-tiokarbamid-származékokat — a képletben R¹, R², R³, R⁴ és R⁵ jelentése a már megadott — előnyösen inert szerves oldó- illetve hígító-szer alkalmazásával állítjuk elő. Elsősorban a következő oldószerek alkalmazhatók: alifás és aromás, adott esetben klórozott szénhidrogének — például benzol, benzol, toluol, xilol, metilén-klorid, klórform, szén-tetraklorid, klór-benzol, o-diklór-benzol —, éterek — például dietil-éter, dibutil-éter, tetrahidrofuran és dioxán —, ketonok — például acetone, metil-etil-keton, metil-i-propil-keton, etil-i-butil-keton —, valamint nitrilek — például acetonitril és propionitril —.

A reakcióhőmérséklet széles tartományban változhat. Általában 0 és 150 °C, előnyösen 20 és 100 °C hőmérséklet között dolgozunk, normál nyomáson.

A kiindulási anyagokat általában ekvimoláris mennyiségben alkalmazzuk. Az egyik vagy a másik komponensnek feleslegben való alkalmazása nem jelent számottevő előnyt. Az átalakítást általában megfelelő hígítószemben hajtjuk végre és a reakcióelegyet egy vagy több órán keresztül a szükséges hőmérsékleten keverjük. A reakcióelegyet ezután hagyjuk szobahőmérsékletre lehűlni, majd a kikristályosodott terméket leszívjuk. A terméket az olvadásponttal jellemezzük.

A találmány szerinti új (I) általános képletű N-fenil-N'-benzoi-tiokarbamid-származékok — a képletben R¹, R², R³, R⁴ és R⁵ jelentése a már megadott — kiváló inszekticid hatásukkal tűnnek ki. Ezen kívül igen hatásosak fitopatogén baktériumokkal, valamint gombás megbetegedésekkel szemben.

A hatóanyagokat a növények jól tűrik és a hatóanyag a melegvérűekre alig mérgező. Így felhasználhatók a mezőgazdaságban, az erdőgazdaságban, a tárolásnál, a raktározott anyagok védelmében és egészségvédelem területén, állati kártevők, különösen rovarok és pókfajták leküzdésére. A hatóanyagok a szokásos érzékenységgű és rezisztens fajták ellen egyaránt alkalmazhatók, ugyanakkor a kártevők minden egyes fejlődési stádiumában jól hatnak. A következő kártevők ellen hatásosak:

- az Isopoda rendjéből: *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*;
- a Diplopoda rendjéből: *Blaniulus guttulatus*;
- a Chilopoda rendjéből: *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec*;
- a Symphyla rendjéből: *Scutigera immaculata*;
- a Thysanura rendjéből: *Lepisma saccharina*;
- a Collembola rendjéből: *Onychiurus armatus*;
- a Orthoptera rendjéből: *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Grylotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*;
- a Dermaptera rendjéből: *Forficula auricularia*;

- az Isoptera rendjéből: *Retilulitermes* spp.;
- az Anoplura rendjéből: *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.;
- 5 — a Mallophaga rendjéből: *Trichodectes* spp., *Damalinae* spp.;
- a Thysanoptera rendjéből: *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*;
- a Heteroptera rendjéből: *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.;
- 10 — a Homoptera rendjéből: *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Neophotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.;
- a Lepidoptera rendjéből: *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia* spp., *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*;
- a Coleoptera rendjéből: *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Cnoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solatialis*, *Costelytra zealandica*;
- 55 — a Hymenoptera rendjéből: *Diprion* spp., *Hopllocampa* spp., *Lasiua* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.;
- a Diptera rendjéből: *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscy-*

- mi, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*;
- a Siphonaptera rendjéből: *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.;
 - az Arachnida rendjéből: *Scorpio maurus*, *Latrementus mactans*;
 - az Acarina rendjéből: *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Pannonychus* spp., *Tetranychus* spp.,

A hatóanyagból készítményeket készítünk. Ilyen készítmények az oldatok, emulziók, szuszpenziók, porok, habok, paszták, granulátumok, aeroszolok, hatóanyaggal impregnált természetes és szintetikus vivőanyagok, vetőmag-védőbevonatba és polimer anyagokba kapszulázott hatóanyagok, valamint az éghető készítmények, így füstképző patronok, dobozok, spirálok, valamint az un. ULV (Ultra—Low-Volume)-típusú hideg vagy meleg ködkészítmények.

Ezeket a készítményeket ismert módon állítjuk elő, például a hatóanyagot, adott esetben felület-aktív szerek, így emulgeátorok és/vagy diszpergátorok és/vagy habosítószerkeket jelenlétében hígítószerekkel, így folyékony oldószerekkel, nyomás alatt álló, cseppfolyós gázokkal és/vagy szilárd vivőanyagokkal keverjük össze. Ha hígítószerként vizet alkalmazunk, úgy segédoldószerként alkalmazhatók szerves oldószerek is.

Folyékony oldószerként különösképpen a következők jönnek számításba: aromás vegyületek — így xilol, toluol vagy alkil-naftalinok — klórozott aromás vagy metilén-klorid —, alifás szénhidrogének — így ciklohexán vagy paraffinok, például ásványolajfrakciók —, alkoholok — így butanol vagy glikol —, valamint ezek étereit és észterei, ketonok — így acetont, metil-etil-ketont, metil-i-butil-ketont vagy ciklohexanon —, erősen poláros oldószerek — így dimetil-formamid és dimetil-sulfoxid —, valamint víz.

Cseppfolyósított gáz hígítószerként vagy vivőanyagként például aeroszol-hajtógázokat — így halogénezett szénhidrogéneket —, valamint butánt, propánt, nitrogént és széndioxidot alkalmazunk. Szilárd vivőanyagként például a következőket alkalmazhatjuk: természetes kőzetlisztek — így kaolin, agyagok, talkum, kréta, kvarc, attapulgit, montmorillonit vagy diatomföldök — és szintetikus kőzetlisztek — így nagy diszperzításfokú kovásva, alumínium-oxid és -szilikát. Granulátumok esetén a szilárd vivőanyagok a következők lehetnek: őrölt és osztályozott természetes kőzetek — így kalcit, márvány, habkő szepiolit, dolomit —, valamint szervetlen és szerves lisztfinomságúra őrölt anyagokból készült szintetikus granulátumok, szerves anyagból — így fűrészporból, kókuszdióhéjból, kukoricaszorból és dohányaszorból — készült granulátumok.

Emulgeátorként és/vagy habképzőszerként például a következők alkalmazhatók: nemionos és anionos emulgeátorok — így poli-(oxi-etilén)-zsír-

sav-észterek, poli(oxi-etilén)-zsíralkohol-éterek, például alkil-aril-poliglikol-éter, alkil-szulfonátok, alkil-szulfonátok, aril-szulfonátok, valamint fehérje hidrolizátumok.

5 Diszpergátorként például a következők alkalmazhatók: lignin-szulfitszennylúgok és metil-cellulóz.

A kikészítés során alkalmazhatók tapadást növelő szerek is, mint karboxi-metil-cellulóz, természetes és szintetikus poralakú, szemcsés vagy latex formájában előforduló polimerok, mint gumiarabikum, poli(vinil-alkohol), poli(vinil-acetát).

Alkalmazhatók színezékek is, így szervetlen pigmentek — például vas-oxid, titán-oxid, vas-cianidkék és szerves színezékek — így alizarin-, azo-fénfta'ocianin-színezékek-, valamint nyomokban jelen lévő tápanyagok — így vas-, mangán-, bór-, réz-, kobalt-, molibdén- és cink-sók.

A készítmények általában 0,1—95 súly%, előnyösen 0,5—90 súly% hatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerinti hatóanyagokat alkalmazhatjuk kereskedelmi készítmények és/vagy ezekből a készítményekből előállított felhasználásra kész termékek alakjában.

25 A kereskedelmi készítményekből előállított felhasználásra kész termékek hatóanyag-tartalma széles határok között változhat. A felhasználásra kész termékek hatóanyag-koncentrációja 0,0000001—95 súly%, előnyösen 0,01—10 súly% között változhat.

30 A találmány szerinti hatóanyagok az egészségügy területén, valamint a raktározásnál történő alkalmazás során tartós hatást fejtenek ki fán és agyagon, valamint meszelt alapon a hatóanyagok lúgállósága különösen előnyös.

35 A találmány szerinti hatóanyagokat az állatorvógyászatban ismert módon — például tabletták, kapszulák, italok, granulátumok formájában orálisan; mártás (Dippen), szórás (Sprayen), felöntés (pour-on an spot-on) és beporozás formájában dermálisan; valamint injekció formájában parentálisan — alkalmazhatjuk.

Készítményelőállítás példák

45 1. Emulziós koncentrátumok előállítása

10—150 g/l	N-(2-klór-benzoil)-N'-(4-trifluor-metoxi-fenil)-tiokarbamid
50 5—200 g/l	alkil-aril-poliglikol-éter (emulgeátor)
maradék	dimetil-formamid (oldószer)

Példa

30 g/l	1.—5. vagy 25.—50. példa szerinti vegyület
55 50 g/l	alkil-aril-poliglikol-éter
maradék	dimetil-formamid

2. Szuszpenziós koncentrátum előállítása

5—70 súly%	N-(2-klór-benzoil)-N'-(4-trifluor-metoxi-fenil)-tiokarbamid
1—15 súly%	alkil-aril-poliglikol-éter
0—20 súly%	etilén-glikol
65 maradék %	víz

Példa

20 súly%	1.—30. vagy 40.—58. példa szerinti		0,001	100
	vegyület	39.	0,0001	100
6 súly%	alkil-aril-szulfonát		0,1	100
10 súly%	propilén-glikol	5	0,01	100
maradék %	víz		0,001	100
		50.	0,0001	100
			0,1	100

*3. Szilárd készítmény**Példa*

1. 95,0 súly%	1.—20. vagy 25.—55. példa szerinti	10	2.	0,001	100
	vegyület			0,0001	100
3,0 súly%	alkil-aril-szulfonát-Na-só			0,1	100
maradék %	szintetikus kovásv			0,01	100
2. 0,1 súly%	10.—35. vagy 40.—45. példa szerinti	15	13.	0,001	100
	vegyület			0,0001	100
1,5 súly%	lauril-szulfonát-Na-só			0,1	100
5,0 súly%	kondenzált alkil-aril-szulfonát-Na-só			0,01	100
5,0 súly%	alkil-aril-poliglikol-éter		23.	0,001	100
20,0 súly%	magnézium-szulfát	20		0,0001	100
maradék %	kaolin			0,01	100
				0,001	100
				0,0001	100

*A példa**Plutella-vizsgálat*

Oldószer: 3 súlyrész dimetil-formamid	25		0,1	100
Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poliglikol-éter		30.	0,01	100
A készítményt úgy állítottuk elő, hogy 1 súlyrész			0,001	100
hatóanyagot elkevertünk megadott mennyiségű			0,0001	100
oldószerrel és emulgeátorral, majd vízzel az I.	30	40.	0,1	100
táblázatban megadott koncentrációra hígítottuk.			0,01	100
Káposztaleveleket (<i>Brassica oleracea</i>) a megfe-			0,001	100
lelő koncentrációjú hatóanyag-készítményekbe már-			0,0001	100
tottuk, majd káposztalepke hernyóival (<i>Plutella</i>	35	22.	0,1	100
<i>maculipennia</i>) borítottuk be, míg a levelek nedve-			0,01	100
sek voltak.			0,001	100
A kívánt idő elteltével meghatároztuk az elpusz-			0,0001	100
tult állatok mennyiségét. A vizsgálati eredményeket			0,1	100
az I. táblázat tartalmazza.	5.		0,01	100
	40		0,001	100
			0,0001	100

*1. táblázat**Plutella-vizsgálat*

A vegyület képletszáma III. az előállítási példa sorozásán	Hatóanyag-koncentráció %	A pusztulás foka 7 nap után %		
			46.	0,1
				0,01
			45	0,001
				0,0001
			3.	0,1
(A) (ismert)	0,1	90		0,01
	0,01	90		0,001
	0,001	30	50	0,0001
	0,0001	0		0,1
11.	0,1	100	9.	0,01
	0,01	100		0,001
	0,001	100		0,0001
	0,0001	100	55	0,1
51.	0,1	100	7.	0,01
	0,01 "	100		0,001
	0,001	100		0,0001
	0,0001	100	28.	0,1
18.	0,1	100	60	0,01
	0,01	100		0,0001
	0,001	100		0,0001
	0,0001	100	18.	0,1
6.	0,1	100		0,01
	0,01	100	65	0,001

I. táblázat folytatása

A vegyület képletszáma III. az előállítási példa sorszáma	Hatóanyag-koncentráció %	A pusztulás foka 7 nap után %
10.	0,0001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	100
21.	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	100

B példa

Laphygma-vizsgálat

Oldószer: 3 súlyrész dimetil-formamid

Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poliglikol-éter

A készítményt úgy állítottuk elő, hogy 1 súlyrész hatóanyagot elkevertünk a megadott mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral, majd vízzel a II. táblázatban megadott koncentrációra hígítottuk.

Káposztaleveleket (*Brassica oleracea*) a megfelelő koncentrációjú hatóanyag-készítménybe mártottunk, majd bagolylepke hernyóival (*Laphygma frugiperda*) borítottuk be, míg a levelek nedvesek voltak.

A kívánt idő elteltével meghatároztuk az elpusztult állatok mennyiségét. A vizsgálati eredményeket a II. táblázat tartalmazza.

II. táblázat

Laphygma-vizsgálat

A vegyület képletszáma III. az előállítási példa sorszáma	Hatóanyag-koncentráció %	A pusztulás foka 7 nap után %
(A) (ismert)	0,1	90
	0,01	80
	0,001	30
	0,0001	0
4.	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	100
38.	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	100
52.	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	100
1.	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	100
53.	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	100

43.

0,1	100
0,01	100
0,001	100
0,0001	100
0,1	100
0,01	100
0,001	100
0,0001	100
0,1	100
0,01	100
0,001	100
0,0001	100

5 54.

41.

10

C példa

Szúnyoglárva-vizsgálat

Vizsgálati állatok: *Aedes aegypti* 2. lárváállapotban

Oldószer: 99 súlyrész acetone

Emulgeátor: 1 súlyrész benzil-hidroxi-difenil-éter

20

A készítményt úgy állítottuk elő, hogy 2 súlyrész hatóanyagot 1000 térfogatrész oldószerben oldottunk, amely tartalmazta a megadott emulgeátor-mennyiséget. A kapott oldatot vízzel a III. táblázatban megadott koncentrációra hígítottuk.

25

A kívánt koncentrációjú hatóanyag-készítményt poharakba töltöttük, majd minden pohárba mintegy 25 szúnyoglárvát helyeztünk.

30

24 óra elteltével meghatároztuk az elpusztult állatok mennyiségét. A vizsgálati eredményeket a III. táblázat tartalmazza.

III. táblázat

Szúnyoglárva-vizsgálat

35

A vegyület képletszáma III. az előállítási példa sorszáma	Az oldat hatóanyag- tartalma ppm	A pusztulás foka %
40 (A) (ismert)	100 ¹	100
30.	100 ⁴	100
4.	100 ⁴	100
1.	100 ⁴	100
6.	100 ⁵	100
45 7.	100 ⁴	100
5.	100 ³	100
36.	100 ³	100
37.	100 ⁵	100
53.	100 ⁵	100
50 13.	100 ³	100
8.	100 ⁵	100
24.	100 ³	100
9.	100 ⁵	100
10.	100 ⁵	100
55 29.	100 ³	100
11.	100 ⁵	100
44.	100 ³	100
45.	100 ⁵	100
19.	190 ³	100
60 20.	100 ³	100
22.	100 ³	100
3.	100 ³	100
16.	100 ³	100
23.	100 ³	100
65 25.	100 ⁴	100

*D példa**Baktérium-vizsgálat (Xanthomonas oryzae)*

Oldószer: 11,75 súlyrész acetone

Diszpergálószer: 0,75 súlyrész alkil-aril-poliglitol-éter

Víz: 987,50 súlyrész

Egyéb adalékok: — súlyrész —

A szórófolyadék IV. táblázatban megadott koncentrációjához szükséges hatóanyag-mennyiséget elkevertük a megadott oldószerrel és diszpergálószerrel, majd a megadott mennyiségű vízzel hígítottuk.

A szórófolyadékot addig szórtuk 30–40 napos rizsnövényekre, míg csuromvizesek lettek. A növényeket száradásig 22–24 °C hőmérsékleten, mintegy 70% relatív nedvességű térben (növényházban) tartottuk. Ezután vizes Xanthomonas oryzae baktérium-szuspenzióba tűket mártottunk be, majd ezekkel a tűkkel megszórtuk a növényeket beoltás után 24 órán keresztül 100% relatív nedvességű térben, majd ezután 26–28 °C hőmérsékletű, 80% relatív nedvességű térben tartottuk. A beoltás után 10 nappal vizsgáltuk minden, előzőleg készítménnyel kezelt növény tüvel megsértett és beoltott levelének fertőződését. A vizsgálati eredményeket a IV. táblázat tartalmazza.

IV. táblázat

Baktérium-vizsgálat (*Xanthomonas oryzae*)

A vegyület képlet-száma ill. az előállítási példa sorszáma	A fertőzőtlenség foka 0,025% hatóanyag-koncentrációnál (%)
3Cu(OH) ₂ ·CuCl ₂ ·xH ₂ O (ismert)	7
27.	3
4.	5
38.	3
14.	3
29.	3

*Kivételi példák**1. példa*

(1) képletű vegyület előállítása

5,4 g (0,03 mól) 4-(trifluor-metoxi)-anilin 50 ml toluolban készített oldatához 60 °C hőmérsékleten hozzácsépegtettük 6 g 2-klór-benzoil-mustárolaj (Fp₁ 105–106 °C, n_D²⁰:1,6495) 20 ml toluolban készített oldatát. A reakcióelegyet egy órán keresztül kevertük 80 °C hőmérsékleten. Szobahőmérsékletre történő lehűtés után a kristályos terméket leszívtuk. A termék olvadáspontja 197 °C. A vegyületet elemvizsgálata és NMR spektruma alapján azonosítottuk. A kitermelés 61 g N-(2-klór-benzoil)-N'-(4-trifluor-metoxi-fenil)-tiokarbamid (54%).

2. példa

(2) képletű vegyület előállítása

5,8 g (0,03 mól) 4-(trifluor-metil)-merkapto-anilin 60 ml toluolban készített oldatához hozzáadtunk 6 g 2,6-difluor-benzoil-mustárolaj (Fp₁ 98

°C, n_D²⁰:1,5872) 20 ml toluolban készített oldatát és egy órán keresztül 80 °C hőmérsékleten kevertük. Lehűtés után a kivált terméket leszívtuk és petrel-éterrel mostuk. A kapott anyag olvadáspontja 207 °C. A vegyületet elemvizsgálata és NMR spektruma alapján azonosítottuk. A kitermelés 9,6 g N-(2,6-difluor-benzoil)-N'-(4-trifluor-metil-tio-fenil)-tiokarbamid (81,5%).

A leírtakkal analóg módon állítjuk elő a következő (I) általános képletű vegyületeket.

A példa sorszáma	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Olvadáspont (°C)	Kitermelés % a
3.	Br	H	H	OCF ₂ Cl	H	163	84,5
4.	Cl	H	H	CF ₃	H	197	74
5.	Cl	H	H	OCF ₂ Cl	H	157	36
6.	Cl	H	Cl	SCF ₃	H	128	45,5
7.	Cl	H	Cl	OCF ₂ —			
				CHFCI	H	160	79,5
8.	Cl	H	Cl	OCF ₃	H	158	72,5
9.	Cl	H	H	OCF ₂ —			
				CHFCI	H	160	72
10.	Cl	H	Cl	SCF ₂ Cl	H	118	55
11.	Cl	H	Cl	CF ₃	H	173	74,5
12.	Br	H	H	OCF ₃	H	176	71,5
13.	Br	H	H	SCF ₃	H	158	50
14.	Br	H	H	CF ₃	H	200	80
15.	Br	H	CF ₃	CF ₃	H	163	95,5
16.	Br	H	Cl	CF ₃	H	187	64,5
17.	Br	H	H	CF ₃	Cl	149	89,5
18.	Br	H	Cl	OCF ₂ —			
				CHFCI	H	164	90
19.	Br	H	Cl	SCF ₂ Cl	H	126	84
20.	Br	H	H	OCF ₂ —			
				CHFCI	H	170	95,5
21.	Br	H	H	SO ₂ CF ₃	H	165	91
22.	Br	H	Cl	OCF ₃	H	168	97
23.	Br	H	Cl	SCF ₃	H	138	88,5
24.	Cl	H	CF ₃	CF ₃	H	148	80,5
25.	Br	H	H	OCF ₂ —			
				CHFCI	Cl	158	84,5
26.	J	H	H	SCF ₃	H	174,5	76
27.	F	H	H	CF ₃	H	116—	
						120	85,5
28.	F	H	Cl	OCF ₂ —	H	98—	
				CHFCI		100	62
29.	Cl	H	CF ₃	Cl	H	180	81
30.	Cl	Cl	H	OCF ₃	H	215,5	66
31.	Cl	Cl	Cl	OCF ₂ —			
				CHFCI	H	207,5	71,5
32.	Cl	Cl	H	SO ₂ CF ₃	H	232	77,5
33.	Cl	Cl	H	OCF ₂ —			
				CHFCI	H	210	69
34.	Cl	Cl	Cl	SCF ₂ Cl	H	188	62,5
35.	Cl	Cl	Cl	OCF ₃	H	221	76
36.	Cl	Cl	H	OCF ₂ Cl	H	201	77,5
37.	Cl	F	H	OCF ₃	H	187	76,5
38.	Cl	F	H	CF ₃	H	226	78
39.	Cl	F	H	SCF ₃	H	180	57
40.	Cl	F	Cl	OCF ₃	H	198	91
41.	Cl	F	H	OCF ₂ —			
				CHFCI	H	195	90

A példa sor- száma	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Olva- dáspon- t (°C)	Kiter- melés %-a
42.	Cl	F	Cl	SCF ₂ Cl	H	163	76,5
43.	Cl	F	H	SO ₂ CF ₃	H	208	88
44.	Cl	F	H	CF ₃	Cl	202	90
45.	Cl	F	Cl	OCF ₂ —			
				CHFCI	H	158	95,5
46.	Cl	F	H	OCF ₂ Cl	H	175	94,5
47.	Cl	F	CF ₃	CF ₃	H	215	89
48.	Cl	F	CF ₃	Cl	H	230	94,5
49.	Cl	F	H	OCF ₂ —			
				CHFCI	Cl	182	85
50.	Cl	F	Cl	SCF ₃	H	177	94,5
51.	Cl	F	Cl	CF ₃	H	215	86,5
52.	F	F	H	CF ₃	H	210	90,5
53.	F	F	H	OCHF ₂	H	180	97,5
54.	Cl	F	H	OCHF ₂	H	179	95,0
55.	F	F	Cl	SCF ₂ Cl	H	151	82,0
56.	F	F	H	OCF ₂ —			
				CHFCI	H	182	89,0
57.	F	F	CF ₃	CF ₃	H	186	92,5
58.	F	F	H	OCHF ₂	H	174	93,5

A következőkben felsorolt (I) általános képletű benzoil-izotiocianát-származék kiindulási anyagokat az 1215 144. számú Német Szövetségi Köztársaság-beli közzétételi írat 1. példája szerint állítottuk elő a következő módon: a megfelelő mennyiségű benzoil-kloridot és trimetil-szilánil-mustárolajat desztillációs berendezésben 160–200 °C hőmérsékletű olajfürdőn melegítettük, míg több trimetil-klór-szilán nem desztillált le. A maradék klór-szilánt és a feleslegben lévő trimetil-szilánil-mustárolajat vákuumban eltávolítottuk. Visszamaradó anyagként a benzoil-mustárolajat kapjuk

A példa jele	R ¹	R ²	Forráspont (°C/2mbar)	Törésmutató	Kiter- melés (%)
a	F	H	104	n _D ²⁰ :1,6200	79
b	Br	H	140	n _D ²⁰ :1,6702	85,5
c	Cl	H	106	n _D ²⁰ :1,6495	87,5
d	Cl	F	104	n _D ²⁰ :1,6018	93
e	Cl	Cl	114	n _D ²⁰ :1,6205	77
f	F	F	98	n _D ²⁰ :1,5872	88

Szabadalmi igénypontok

1. Inszekticid készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,1–95 súly%-ban olyan N-fenil-N'-benzoil-tiokarbamid-származékot tartalmaz, amelynek (I) általános képletében

zékot tartalmaz, amelynek (I) általános képletében

— R¹ jelentése halogénatom;

— R² jelentése hidrogénatom vagy halogénatom;

— R³ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport;

— R⁴ jelentése halogénatom, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-tio- vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-szulfonil-csoport, azzal a kikötéssel, hogy R⁵ jelentése halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport, ha R⁴ jelentése halogénatom; és

— R⁵ jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, szilárd hordozóanyagokkal — célszerűen természetes vagy mesterséges közetlisztekkel — és/vagy folyékony hígítószerrel — célszerűen szerves oldószerekkel, így adott esetben halogénezett szénhidrogénnel, rövid szénláncú dialkil-formamidokkal vagy dimetil-szulfoxiddal — és adott esetben felületaktív anyagokkal — célszerűen emulgeálószerrel, így poli(oxi-etilén)-zsírsav-észterekkel, poli-(oxi-etilén)-zsíralkohol-éterekkel, alkil-szulfonátokkal, alkil-szulfátokkal, aril-szulfonátokkal, valamint fehérje-hidrolizátumokkal és/vagy diszpergálószerekkel, így ligninnel, szulfitszennylúggal vagy metil-cellulózzal — összekeverve.

2. Eljárás olyan N-fenil-N'-benzoil-tiokarbamid-származékok előállítására, amelyeknek (I) általános képletében

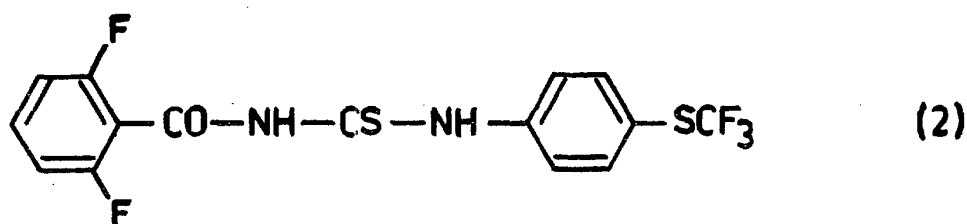
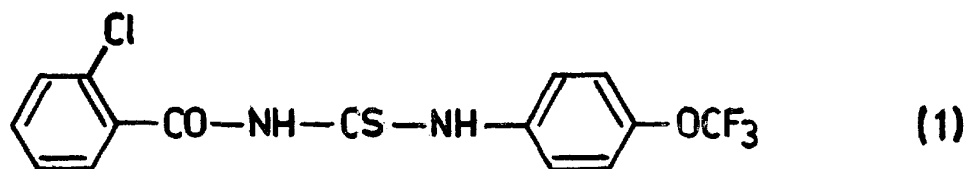
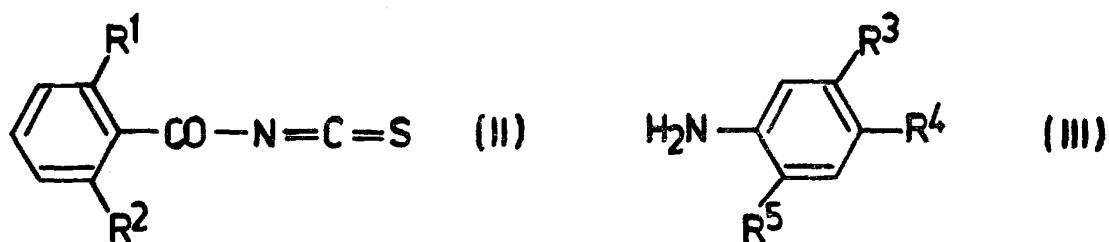
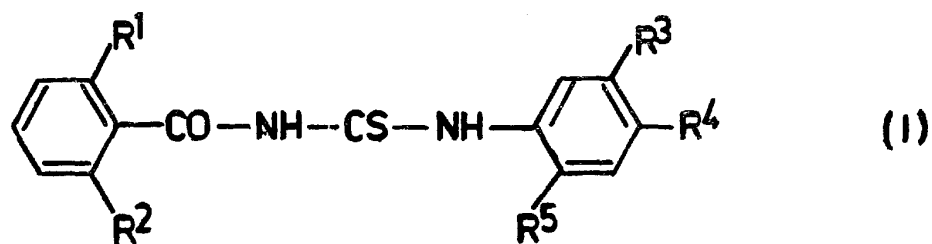
— R¹ jelentése halogénatom;

— R² jelentése hidrogénatom vagy halogénatom;

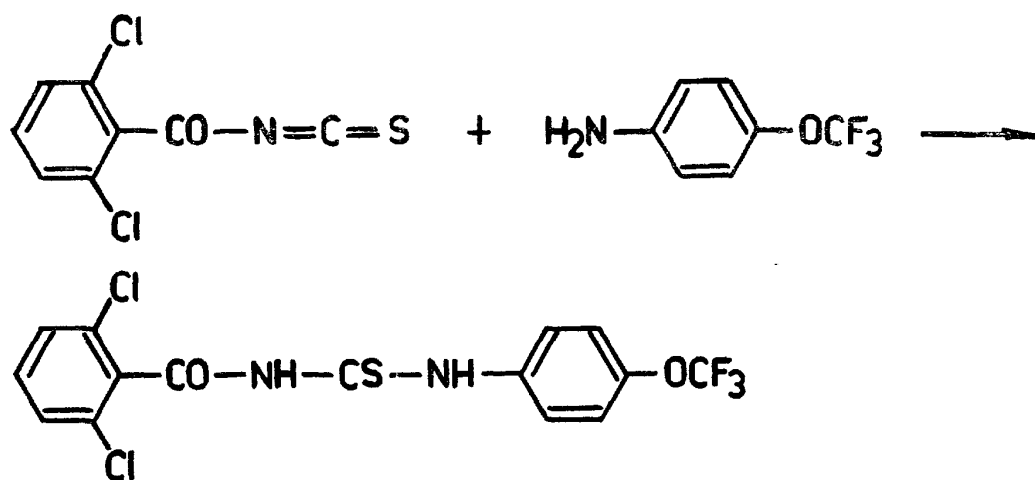
— R³ jelentése hidrogénatom, halogénatom vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport;

— R⁴ jelentése halogénatom, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-, halogén-(1–4 szénatomos alkil)-tio- vagy halogén-(1–4 szénatomos alkil)-szulfonil-csoport, azzal a kikötéssel, hogy R⁵ jelentése halogén-(1–4 szénatomos alkil)-csoport, ha R⁴ jelentése halogénatom; és

— R⁵ jelentése hidrogénatom vagy halogénatom, azzal jellemezve, hogy (II) általános képletű benzoil-izotiocianát-származékot — R¹, R² jelentése a tárgyi körben megadott — adott esetben inert hígítószer alkalmazásával, (III) általános képletű helyettesített anilinszármazékkal reagáltunk — R³, R⁴ és R⁵ jelentése a tárgyi körben megadott.

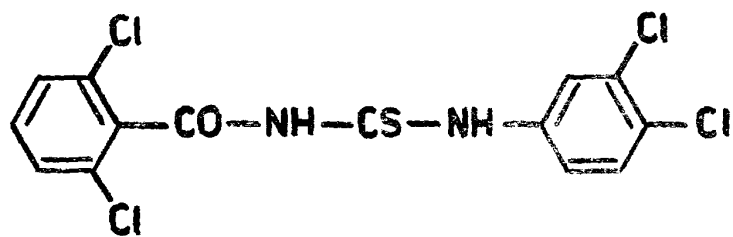


a.) reakcióvázlat



182 453

Nemzetközi osztályozás:
A 01 N 47/30; C 07 C 157/12



(A)