

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁGORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

B

(11)

188774

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) Int. Cl₄:

A 01 N 35/10

C 07 C 149/14

(21) 438/82. (22) A bejelentés napja: 82. 02. 12.

A bejelentés elsőbbsége:

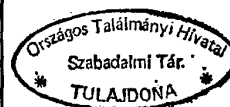
(33) DE

(32) 81. 02. 14.

(31) (P 31 05 400.5)

(41) (42) Közzététel napja: 84. 04. 30.

(45) Megjelent: 89. 08. 18.



Feltaláló(k): (72)

dr. SCHMETZER Johannes, vegyész,
dr. HAMMANN Ingeborg, zoológus, Köln,
dr. STETTER Jörg, vegyész, Wuppertal,
dr. HOMEYER Bernhard, biológus, Leverkusen, DE

Szabadalmas: (73)

BAYER AG., Leverkusen, DE

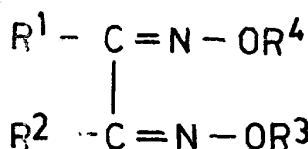
(54)

HATÓANYAGKÉNT N-SZULFENILEZETT OXIM-KARBAMÁTOKAT
TARTALMAZÓ INSZEKTICID ÉS AKARICID SZEREC
ÉS ELJÁRÁS N-SZULFENILEZETT OXIM-KARBAMÁTOK
ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya inszezticid és akaricid készítmény, amely hatóanyagként (I) általános képletű N-szulfenilezett oxim-karbamátot tartalmaz, továbbá eljárás az (I) általános képletű N-szulfenilezett oxim-karbamátok előállítására. A képletben:

- R¹ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;
R² jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;
R³ jelentése -CO-NR⁵-S-R⁶ általános képletű csoport, 1-4 szénatomos alkilcsoport, 2-4 szénatomos alkenil- vagy alkinilcsoport;
R⁴ jelentése -CO-NR⁵-S-R⁶ általános képletű csoport vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, azzal a megszorítással, hogy az R³ és R⁴ szubsztituensek közül az egyik jelentése -CO-NR⁵-S-R⁶ általános képletű csoport, míg a másik a megadott szénhidrogén-csoportot jelenti;
R⁵ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;
R⁶ jelentése 1-4 szénatomos halogén-alkilcsoport, vagy (a) vagy (b) általános képletű csoport, amelyekben R¹, R², R³, R⁴ és R⁵ jelentése a fenti.



(1)

A találmány tárgya inszekticid és akaricid készítmény, amely hatóanyagként új N-szulfenilezett oxim-karbamátokat tartalmaz és eljárás N-szulfenilezett oxim-karbamátok előállítására.

Ismert, hogy a metil-tio-csoporttal szubsztituált oxim-karbamátok, így például a 3,3-dimetil-2-metil-karbamoil-oximino-1-(metil-tio)-bután (lásd a 2 216 838. sz. NSZK-beli közrebocsátási iratot) vagy az 1-metil-karbamoil-oximino-1-(metil-tio)-etán (lásd az 1 567 142. sz. NSZK-beli közrebocsátási iratot) inszekticid és akaricid hatásúak. Ezek a hatóanyagok azonban nem elégítik ki az igényeket, különösen alacsonyabb felhasználási koncentrációk esetén.

A találmány tárgya tehát inszekticid és akaricid készítmény, amely hatóanyagként 0,1–95 t₀%, előnyösen 0,5–90 t₀% mennyiségben – szilárd hordozóanyagok és adott esetben felületaktív anyagok mellett – (I) általános képletű N-szulfenilezett oxim-karbamátokat tartalmaz. A képletben:

R¹ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R³ jelentése –CO–NR⁵–S–R⁶ általános képletű csoport, 1–4 szénatomos alkenil- vagy alkinilcsoport;

R⁴ jelentése –CO–NR⁵–S–R⁶ általános képletű csoport vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

azzal a megszorítással, hogy az R³ és R⁴ szubsztituensek közül az egyik jelentése –CO–NR⁵–S–R⁶ általános képletű csoport, míg a másik a megadott szénhidrogéncsoportot jelenti,

R⁵ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R⁶ jelentése 1–4 szénatomos halogén-alkilcsoport, vagy (a) vagy (b) általános képletű csoport, amelyekben R¹, R², R³, R⁴ és R⁵ jelentése a fenti.

Az (I) általános képletű vegyületek mind szin-, mind anti-formában, mind ezek elegyeként előfordulhatnak.

A találmány tárgyához tartozik továbbá az (I) általános képletű N-szulfenilezett oxim-karbamátok előállítására szolgáló eljárás, oly módon, hogy

a) (II) általános képletű oximot- a képletben

R¹ és R² jelentése a fenti;

R⁹ és R¹⁰ csoportok közül az egyik jelentése hidrogénatom, a másik jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, és ha R¹⁰ jelentése hidrogénatom, R⁹ jelentése lehet még 2–4 szénatomos alkenil- vagy alkinil-csoport –

(III) általános képletű szulfenilezett karbamoil-halogeniddel reagáltatunk- a képletben

R⁵ és R⁶ jelentése a fenti;

–Hal jelentése fluor- vagy klóratom – hígítószer jelenlétében és egy savmegkötőszer jelenlétében; vagy

b) (IV) általános képletű oxim-karbamátot- a képletben

R¹ és R² jelentése a fenti,

R¹¹ és R¹² csoportok közül az egyik jelentése

2

–CO–NH–R⁵ általános képletű csoport, a másik jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport és ha R¹² jelentése –CO–NH–R⁵ általános képletű csoport, R¹¹ jelentése lehet még 2–4 szénatomos alkenil- vagy alkinilcsoport;

–R⁵ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport –

10 (V) általános képletű szulfenil-kloriddal reagáltatunk – a képletben

–R⁶ jelentése a fenti –

hígítószer jelenlétében és egy savmegkötőszer jelenlétében.

15 A találmány szerinti készítmények alkalmazsak kártevők irtására, különösen erős az inszekticid és akaricid hatásuk.

Az (I) általános képletű hatóanyagok sokkal erősebb inszekticid és akaricid hatást mutatnak, mint a hasonló szerkezetű és azonos hatású ismert vegyületek.

A találmány szerint előállított N-szulfenilezett oxim-karbamátokat az (I) általános képlet definiálja. A képletben

25 R¹ előnyös jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R² előnyös jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R³ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, 2–4 szénatomos alkenil- vagy alkinilcsoport, vagy –CO–NR⁵–S–R⁶ általános képletű csoport;

30 R⁴ jelentése –CO–NR⁵–S–R⁶ általános képletű csoport, vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

35 azzal a megszorítással, hogy az R³ és R⁴ szubsztituensek közül az egyik jelentése –CO–NR⁵–S–R⁶ általános képletű csoport, míg a másik a megadott szénhidrogéncsoportot jelenti,

40 R⁵ előnyös jelentése metil- vagy etilcsoport,

R⁶ előnyös jelentése 1–2 szénatomos és 1–5 halogén-, előnyös fluor- vagy klóratomos halogén-alkil-csoport, például trifluor-metil-, klórdifluor-metil-, diklór-fluor-metil- vagy triklór-metil-csoport, vagy (a) vagy (b) általános képletű csoport, amelyekben R¹, R², R³, R⁴ és R⁵ jelentése a fenti, az R⁶ utóbbi két jelentését a továbbiakban a „dimer” kifejezéssel jelöljük.

Különösen hatásosak azok az (I) általános képletű N-szulfenilezett oxim-karbamátok, amelyek képletében

55 R¹ jelentése metil-, izopropil-, terc-butil-csoport,

R² jelentése metil-, vagy etilcsoport,

R³ jelentése metil-, etil-, allil-propargil-, vagy –CO–N(CH₃)–S–R⁶ általános képletű csoport,

60 R⁴ jelentése metil-, etil-, vagy –CO–N(CH₃)–S–R⁶ általános képletű csoport,

65 R⁵ jelentése metil-, vagy etilcsoport,

R⁶

jelentése triklór-metil-, diklór-fluor-metil-csoport, vagy (a) vagy (b) általános képletű csoport, amelyekben R¹, R², R³, R⁴ és R⁵ jelentése a fenti.

Az előállítás példákban szereplőkön kívül a következő (I) általános képletű vegyületeket soroljuk fel:

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁶
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-CH ₂ -C=CH	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -C=CH	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-CH ₂ -C=CH	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -C=CH	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	dimer
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	dimer
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-CH ₂ -C=CH	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	dimer
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	dimer
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	dimer
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	dimer
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -C=CH	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	dimer
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	dimer
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	-CH ₂ -C=CH	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-C ₂ H ₅	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -C=CH	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	-CH ₂ -C=CH	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{-C-N-S-R}^6 \end{array}$	-CCl ₂ F

4

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	-CCl ₃
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	dimer
(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	dimer
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	dimer
(CH ₃) ₃ C-	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	dimer
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	-CCl ₃
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₂ HC-	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₂ HC-	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	-CCl ₂ F
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	dimer
(CH ₃) ₂ HC-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	dimer
(CH ₃) ₂ HC-	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	dimer
-CH ₃	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	-CCl ₃
-CH ₃	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	-CCl ₃
-CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	-CCl ₃
-CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	-CCl ₃
-CH ₃	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	-CCl ₂ F
-CH ₃	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	-CCl ₂ F
-CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	-CCl ₂ F
-CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	-CCl ₂ F
-CH ₃	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	dimer
-CH ₃	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	dimer
-CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-CH ₃	dimer
-CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{--C--N--S--R}^6 \end{array}$	-C ₂ H ₅	dimer

Ha az (I) általános képletű vegyületek előállításakor kiindulási anyagként 3,3-dimetil-1-metoximino-1-(metil-merkaptó)-2-(hidroxi-imino)-butánt és N-metil-N-diklór-fluor-(metil-merkaptó)-karbamoil-fluoridot használunk a/ eljárás), a reakció lefutását az A reakcióvázlat szemlélteti.

Ha kiindulási anyagként 1-(metil-tio)-1-oxi-

mino-2-metoximino-propánt és N,N'-bisz(fluor-karbonil)-tio-bisz-metil-amint használunk (a/ eljárás), a reakció lefutását a B reakcióvázlat szemlélteti.

Ha kiindulási anyagként 1-(metil-tio)-1-metil-karbamoil-oximino-2-metoximino-propánt és 4-klór-fenil-szulfenil-kloridot használunk (b/ eljárás), a reakció lefutását a C reakcióvázlat szemlélteti.

rás), a reakció lefutását a C reakcióvázlat szemlélteti.

Az a) és b) eljárások megvalósítása során higítószerként előnyösen iners szerves oldószert használunk. Ide tartoznak a szénhidrogének, így a toluol vagy ciklohexán; ketonok, így a dietil-keton, acetone vagy metil-etil-keton; nitrilek, így a propionitril vagy acetonitril; éterek, így a tetrahydrofurán vagy dioxán; formamidok, így a dimetilformamid; halogénezett szénhidrogének, így a metilén-klorid, széntetraklorid vagy kloroform.

Az a) és b) eljárások megvalósítása során savmegkötőszert jelenlétében dolgozunk. Itt felhasználhatunk minden szokásosan alkalmazott szerves vagy szervetlen savmegkötőszert. Ide tartoznak az alkáli-karbonátok, így a nátrium-karbonát, kálium-karbonát, nátrium-hidrogén-karbonát; rövid szénláncú tercier alkil-aminok, cikloalkil-aminok, vagy aralkil-aminok, így a trietilamin, N,N-dimetil-benzilamin, diciklohexilamin, piridin vagy diaza-biciklooktán.

Az a) eljárás megvalósítása során a reakcióhőmérséklet széles határok között változhat. Általában 0–100 °C közötti, előnyösen 10–80 °C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

Az a) eljárás során 1 mól (II) általános képletű vegyületet 1–2 mól, dimer termék esetén 0,5 mól (III) általános képletű karbamoil-halogeniddel és 1–2 mól savmegkötőszerttel reagáltatunk. Az (I) általános képletű végterméket általánosan ismert, szokásos módon izoláljuk.

A b) eljárás során a reakcióhőmérséklet széles határok között változhat. Általában 0–100 °C közötti, előnyösen 10–50 °C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A b) eljárás során a kiindulási anyagokat moláris mennyiségben reagáltatjuk. Az (I) általános képletű végterméket a szokásos módon izoláljuk.

Az a) eljárás során kiindulási anyagként használt oximokat a (II) általános képlet definiálja. Ebben a képletben

R^1 és R^2 előnyös jelentései mindazok a csoportok, amelyeket az (I) általános képlet értelmezése során előnyös csoportként nevezünk meg.

R^9 és R^{10} előnyös jelentései hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, és R^9 jelentése lehet még 2–4 szénatomos alkenil- vagy alkinilcsoport, azzal a kikötéssel, hogy az R^9 és R^{10} csoportok közül egyszerre csak egyik jelentése lehet hidrogénatom.

Különösen aktívak azok a (II) általános képletű vegyületek, amelyek képletében

R^9 és R^{10} jelentése metil-, etil-, propargil-, vagy allilcsoport vagy hidrogénatom.

A (II) általános képletű oximok részben előállíthatók, ha egy (VI) általános képletű ketont, a képletben

R^1 , R^2 és R^9 jelentése a fenti, abban az esetben, ha R^9 jelentése hidrogénatom, egy (VII) általános képletű hidroxil-amino-éter-

rel reagáltatunk, a képletben R^{10} jelentése a fenti és

Hal jelentése halogén-, előnyösen klóratom, szerves oldószert, így etanol jelenlétében és adott esetben segéd-bázis, nátrium-acetát jelenlétében 20–120 °C közötti, előnyösen 50–100 °C közötti hőmérsékleten. A (II) általános képletű végterméket a szokásos módon izoláljuk, például a reakcióelegyet vízzel mossuk és a csapadékot leszűrjük. A kapott oximot kívánt esetben átkristályosítással tisztítjuk.

Azok a (II) általános képletű oximok, amelyek képletében R^9 jelentése hidrogénatom kivételével a fenti,

úgy állíthatók elő, hogy egy (VI) általános képletű ketont hidroxil-ammal vagy annak sójával reagáltatunk szerves oldószert, így etanol jelenlétében és adott esetben segéd-bázis, így nátrium-acetát jelenlétében 20–120 °C közötti, előnyösen 50–100 °C közötti hőmérsékleten. A (II) általános képletű terméket a szokásos módon izoláljuk, például a reakcióelegyet vízzel elegyítjük és a csapadékot leszűrjük. A kapott oximot kívánt esetben átkristályosítással tisztítjuk.

A (II) általános képletű oximok egy korábbi, az elsőbbségi napon a technika állásához még nem tartozó bejelentés tárgyai (lásd! a 30 39 269.9. sz. NSZK-beli szabadalmi bejelentést).

Az a) eljárás során másik kiindulási anyagként használt szulfenilezett karbamoil-halogenideket a (III) általános képlet definiálja. Ebben a képletben

R^5 előnyös jelentése metil- vagy etilcsoport,

R^6 előnyös jelentése 1–2 szénatomos és 1–5 halogén-, előnyösen fluor- vagy klóratom, halogén-alkil-csoport, például trifluor-metil-, klór-difluor-metil-, diklór-fluor-metil- vagy triklór-metil-csoport, vagy Hal-(O-N/ R^5)-csoport.

A (III) általános képletű kiindulási anyagokra példaként a következőket soroljuk fel:

N-fluor-diklór-metil-szulfenil-N-fenil-karbamid-sav-fluorid;

N,N'-bisz-(fluor-karbonil)-tio-bisz-metil-amin;

N-metil-N-triklór-metil-szulfenil-karbamid-sav-fluorid;

N-metil-N-fluor-diklór-metil-szulfenil-karbamid-sav-fluorid;

N-metil-N-klór-difluor-metil-szulfenil-karbamid-sav-fluorid, és a megfelelő karbamidsav-kloridok.

A (III) általános képletű szulfenilezett karbamoil-halogenidek ismertek és az általánosan ismert eljárásokkal előállíthatók. Előállíthatók például, ha egy megfelelő karbamidsav-halogenidet a megfelelő szulfén-kloriddal reagáltatunk (lásd! az 1 297 096. sz. NSZK-beli közzétételi iratot, a 3 939 192. sz. USA-beli szabadalmi leírást, a 2 357 930. és a 409 463. sz. NSZK-beli közrebocsátási iratokat).

A b) eljárás során kiindulási anyagként használt oxim-karbamátokat a (IV) általános képlet definiálja. Ebben a képletben

R^1 és R^2 előnyös jelentései mindazok a csoportok, amelyeket az (I) általános

- képlet értelmezése során előnyös csoportként megneveztünk;
 R¹¹ és R¹² csoportok közül az egyik jelentése előnyösen egy -CO-NH-R⁶ általános képletű csoport, a másik előnyösen 1-4 szénatomos alkilcsoport, és R¹¹ jelentése lehet még 2-4 szénatomos alkenil- vagy alkinilcsoport.
 R⁵ előnyös jelentése metil- vagy etilcsoport,
 R¹¹ és R¹² különösen előnyös jelentése metil-, etil-, propargil- vagy allilcsoport vagy -CO-NH-R⁵ általános képletű csoport.

A (IV) általános képletű vegyületek előállíthatók, ha (II) általános képletű oximot (VIII) általános képletű izocianáttal reagáltatunk, a képletben

R⁵ jelentése a fenti, előnyösen metilcsoport, iners szerves hígítószer jelenlétében és adott esetben katalizátor, így trietil-amin vagy szerves önvegyület, például dibutil-ón-dilaurát jelenlétében. Hígítószerként felhasználhatunk szénhidrogéneket, így benzolt, toluolt, ciklohexánt vagy petrolétert; halogénezett szénhidrogéneket, így kloroformot, metilénkloridot vagy klór-benzolt; étereket, így dietil-étert, dioxánt vagy tetrahidrofuránt; ketonokat, így acetont vagy metil-izobutil-ketont valamint ecet-észtert.

Az előállítás során a (II) általános képletű oxim és a (VIII) általános képletű izocianát molaránya 1:1. Előnyös lehet azonban a (VIII) általános képletű izocianát feleslege is. A reakció során 0-100 °C közötti hőmérsékleten és 1 bar nyomáson dolgozunk.

A (IV) általános képletű oxim-karbamátok egy korábbi, az elsőbbségi napon a technika állásához még nem tartozó bejelentés tárgyi (lásd! a P 30 39 269.9 DE szabadalmi bejelentést).

A b) eljárás másik kiindulási anyagaként használt szulfenil-kloridokat az (V) általános képlet definiálja. Ebben a képletben

R⁶ előnyös jelentése mindazok a csoportok, amelyeket a (III) általános képlet értelmezése során előnyös csoportként nevezünk meg.

Az (V) általános képletű vegyületekre példaként a következőket nevezzük meg: triklór-metil-szulfenil-klorid; diklór-fluor-metil-szulfenil-klorid; klór-difluor-metil-szulfenil-klorid; trifluor-metil-szulfenil-klorid; fenil-szulfenil-klorid; 2,4-diklór-fenil-szulfenil-klorid; 3-(trifluor-metil)-fenil-szulfenil-klorid; 2,4-diklór-fenil-szulfenil-klorid; 3-(trifluor-metil)-fenil-szulfenil-klorid; 3-metil-fenil-szulfenil-klorid; metil-szulfenil-klorid; 4-klór-3-(trifluor-metil)-fenil-szulfenil-klorid; metoxi-karbonil-szulfenil-klorid; etoxi-karbonil-szulfenil-klorid.

Az (V) általános képletű szulfenil-kloridok a szerves kémia ismert vegyületei.

A találmány szerinti hatóanyagokat a növények jól tűrik és a melegvérűekre gyakorolt toxicitásuk nem jelentős, ezért alkalmazhatjuk

őket állati kártevők, különösen rovarok, pókfélék és nematodák ellen, a mezőgazdaság és az erdőszet területén a tárolt termékek védelmére és az egészségvédelem területén. Hatásosak a szokásos mértékben érzékeny és rezisztens, különböző fejlődési stádiumban lévő kártevőkkel szemben.

Az említett kártevőkhöz tartoznak a következők:

- 5 az Isopoda rendből például *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*;
- 10 a Diplopoda rendből például *Blaniulus guttulatus*;
- 15 a Chilopoda rendből, például *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* Spec.;
- a Symphyla rendből, például *Scutigera im-maculata*;
- a Thysanura rendből, például *Lepisma saccharina*;
- 20 a Collembola rendből, például *Onychiurus armatus*;
- az Orthoptera rendből, például *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllo-talpa* spec., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*;
- 25 a Dermaptera rendből, például *Forficula auricularia*;
- 30 az Isoptera rendből, például *Reticulitermes* spec.;
- az Anoplura rendből, például *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spec., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spec., *Linognathus* spec.;
- 35 a Mallophaga rendből, például *Trichodectes* spec., *Damalinae* spec.;
- a Thysanoptera rendből, például *Herinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*;
- 40 a Heteroptera rendből, például *Eurygaster* spec., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spec.;
- a Hemiptera rendből, például *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pumi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spec., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spec., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidictus hederiae*, *Pseudococcus* spec., *Psylla* spec.;
- 55 a Lepidoptera rendből, például *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocholletis blancardella*, *Hypnomena padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spec., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spec., *Euxoa* spec., *Feltia* spec., *Earisa insulans*, *Heliothis* spec., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spec., *Tri-*
- 65

choplusia ni, Carposapsa pomonella, Pieris spec., Chilo spec., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Gelleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulans, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana;

a Coleoptera rendből, például Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spec., Psylliodes chysoccephala, Epilachma varivestis, Atomaria spec., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spec., Sitophilus spec., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolides sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spec., Trogoderma spec., Anthrenus spec., Attagenus spec., Lyctus spec., Meligethes aeneus, Ptinus spec., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodies, Tribolium spec., Tennebrio molitor, Agriotes spec., Conoderus spec., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica; a Hymenoptera rendből, például Diprion spec., Hoplocampa spec., Lasius spec., Monomorium phaeonis, Vespa spec.;

a Diptera rendből, például Aedes spec., Anopheles spec., Culex spec., Drosophila melanogaster, Musca spec., Fannia spec., Calliphora erythrocephala, Lucilia spec., Chrysomya spec., Cuterebra spec., Gastrophilus spec., Hyppobosca spec., Stomoxys spec., Oestrus spec., Hypoderma spec., Tabanus spec., Tannia spec., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spec., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa;

a Siphonaptera rendből, például Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spec.;

az Arachnida rendből, például Scorpio maurus, Latrodectus mactans;

az Acarina rendből, például Acarus siro, Argas spec., Ornithodoros spec., Dermanyssus gallinae, Eriophes ribis, Phyllocoetruta oleivora, Boophilus spec., Rhipicephalus spec., Amblyomma spec., Hyalomma spec., Oxodes spec., Psoroptes spec., Chorioptes spec., Sarcoptes spec., Tarsonemus spec., Bryobia practiosa, Pannonychus spec., Tetranychus spec.

A találmány szerinti készítményekkel leküzdhető növényparazita nematódákhoz tartozik a Pratylinchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipernetrans, Heterodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides longidorus spp., Xiphinema spp. és Trichodorus spp.

A találmány szerinti hatóanyagokat ismert módon alakítjuk át a szokásos készítményekké, például oldatokká, emulziókká, permetezőszerrekké, szuszpenziókká, porokká, porozószerrekké, habokká, pasztákká, oldható porokká, granulátumokká, aeroszolokká, szuszpenziós-emulziós koncentrátumokká, vetőmagporokká, hatóanyaggal impregnált természetes és szintetikus anyagokká, polimer anyagba zárt kapszulákká, vetőmagokhoz való bevonóanyagokká, éghető készítményekké, mint füstölő patronokká, -do-

bozokká, -spirálokká, valamint ultra-kistérfogató (ULV) hideg és meleg ködkészítményekké.

Ezeket a készítményeket ismert módon állítjuk elő, például oly módon, hogy elkeverjük a hatóanyagokat töltőanyagokkal, például folyékony oldószerekkel, szilárd hordozóanyagokkal, nyomás alatt cseppfolyósított gázokkal, adott esetben felületaktív anyagok alkalmazása mellett, például emulgeálószerrel és/vagy diszpergálószerrel és/vagy habzást előidéző szerek hozzáadásával. Ha töltőanyagként vizet használunk, úgy segédoldószereket alkalmazhatunk, például szerves oldószereket.

Folyékony oldószereként a következőket használhatjuk: aromás szénhidrogéneket, például xilolt, toluolt, benzolt vagy alkil-naftalíneket; klórozott aromás vagy alifás szénhidrogéneket, például klór-benzolokat, klór-etiléneket vagy metilénkloridot; alifás szénhidrogéneket, például ciklohexánt vagy paraffíneket, például kőolaj-frakciókat; alkoholokat, például butanolt vagy glikolt; valamint ezen alkoholok étereit vagy észtereit; ketonokat, például acetont, metil-etil-ketont, metil-izobutil-ketont, vagy ciklohexanont; erősen poláros oldószereket, például dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot, valamint vizet.

Cseppfolyósított töltőanyagként vagy hordozóanyagként alkalmazhatók olyan folyadékok, amelyek közönséges hőmérsékleten gázhalmazállapotúak, például az aeroszol-hajtógázok, így a halogén-szénhidrogének, például a freon, valamint bután, propán, nitrogén és széndioxid.

Szilárd hordozóanyagként alkalmazhatók a természetes kőzetlisztek, például a kaolinok, agyagok, talkum, kréta, kvarc, attapulgit, montmorillonit vagy diatomaföld, és a szintetikus kőzetlisztek, például a nagydiszperzitásfokú kovasavak, alumínium-oxid és a szilikátok; szilárd hordozóanyagok granulátumokhoz: tört vagy frakcionált természetes kőzetek, például kalcit, márvány, horzsakő, szepiolit, dolomit, valamint szintetikus granulátumok szemetlen vagy szemes kőzetlisztből, valamint granulátumok szerves anyagokból, például fűrészpor, kókuszdióhéj- és dohányzár.

Emulgeáló és/vagy habzást előidéző szerként lehet alkalmazni a nemionos és anionos emulgeátorokat, például a poli(oxi-etilén)-zsírsav-észtereket, poli(oxi-etilén)-zsíralkohol-étereiket, például az alkil-aril-poliglikolétereket, alkil-szulfonátokat, például alkil-szulfátokat, aril-szulfonátokat, valamint a fehérjehidrolizátumokat; diszpergálószerként a lignint, szulfitszennyelűgöt és a metil-cellulózt.

A készítmények tartalmazhatnak még ragasztószereket, például karboxi-metil-cellulózt, természetes és szintetikus porszerű, darabos vagy látex-szerű polimereket, gumiarábikumot, poli(vinil-alkohol)-t, poli(vinil-acetát)-ot.

Ezenkívül alkalmazhatunk még szerves pigmenteket, például vas-oxidot, titán(II)-oxidot, ferrociankéket és szerves festékeket, például alizarin-, azo-, fémalocianin-festékeket, és

biológiai nyomelemeket, például vasat, mangánt, bórt, rezet, kobaltot, molibdént és cinket.

A találmány szerinti készítmények általában 0,1–95 t₀%, előnyösen 0,5–90 t₀% hatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerinti hatóanyagokat alkalmazhatjuk a kereskedelemben forgalmazott készítmények alakjában, valamint az e készítményekből előállított alkalmazásra kész szereként más hatóanyagokkal, így inszekticidekkel, sterilizáló anyagokkal, akaricidekkel, nematocidekkel, fungicidekkel, növekedésszabályozó anyagokkal vagy herbicidekkel keverve. Az inszekticidek közé tartozik például a foszfor-savészterek, karbamátok, karbonsav-észterek, klórozott szénhidrogének, fenil-karbamidok és mikroorganizmusok által előállított anyagok.

A találmány szerinti hatóanyagokat alkalmazhatjuk a kereskedelemben forgalmazott készítmények alakjában és/vagy az e készítményekből előállított alkalmazásra kész szereként szinergetikus hatású anyagokkal keverve. A szinergetikus hatásúak azok az anyagok, amelyek megnövelik a hatóanyag hatékonyságát, anélkül, hogy ön maga hatékony lenne.

A kereskedelemben szokásos készítményekből készült alkalmazásra kész készítmények hatóanyag-koncentrációja széles határok között változik, így lehet 0,0000001–95 t₀%, előnyösen 0,001–1 t₀%.

Az alkalmazásra kész készítményeket valamely megfelelő formában használjuk fel.

Ha a szereket az egészségvédelemben és a raktározott készletek védelmében használjuk, a hatóanyagok kitűnnek kiváló maradékhatásukkal a fán és agyagon, valamint jó alkálisztatássalukkal meszelt felületen.

Előállítási példák

1. példa az (1) képletű vegyület előállítására
5,1 g (0,025 mól) 3,3-dimetil-1-(metil-merkaptó)-1-metoximino-2-oximino-butánt és 5,25 g (0,025 mól) N-diklór-fluor-metán-szulfenil-N-metil-karbamid-sav-fluoridot 100 ml abszolút dioxánban oldunk és kevertetés közben cseppenként 2,55 g (0,025 mól) trietil-amint adagolunk hozzá. A reakcióelegyet egy órán keresztül 25 °C hőmérsékleten kevertetjük, majd 250 ml vízre öntjük és metilén-kloriddal extraháljuk. Nátrium-szulfáton történő szárítás után az oldószert vákuumban eltávolítjuk és a maradékot petroléterrel elkeverjük. A kapott termék olvadáspontja 62–64 °C, kitermelés 8,5 g (az elméleti 86₀%-a).

A kiindulási anyagok előállítása

Az (1a) képletű vegyület előállítására

73,8 g (0,39 mól) 3,3-dimetil-1-metoximino-1-(metil-merkaptó)-bután-2-ont, 81,3 g (1,17 mól) hidroxilamin-hidrokloridot és 95,9 g (1,17 mól) nátrium-acetátot feloldunk 500 ml etanolban és 4 órán keresztül visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegyet azonos mennyiségű hidroxilamin-hidroklorid és nátrium-acetát hozzáadása után 4 órán keresztül forraljuk visszafolyatás közben, majd vákuumban eltávolítjuk az

oldószert. A maradékot vízzel elegyítjük, a keletkező ecetsavat nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal semlegesítjük és a terméket metilén-kloriddal extraháljuk. A szerves fázist nátrium-szulfáttal szárítjuk, majd az oldószert vákuumban leszivatjuk és a maradékot diizopropil-éterrel elkeverve leszűrjük. A kapott termék olvadáspontja 137–138 °C, kitermelés 57,1 g (az elméleti 72₀%-a).

5 A (b) képletű vegyület előállítása

10 146 g (1 mól) 1-(metil-merkaptó)-pinakolint 180 g 30 t₀%-os metanolos nátrium-metilát-oldattal elegyítünk és 0 °C hőmérsékleten hűtés közben 117,2 g izoamil-nitritet csepegtetünk hozzá. Ezután a reakcióelegyet hagyjuk szobahőmérsékletre melegedni. 4 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetjük, majd a metanol fő tömegét vákuumban eltávolítjuk, a maradékot vízzel elegyítjük, a vizes oldatot kloroformmal háromszor kirázzuk, a vizes fázist koncentrált sósavval semlegesítjük és a terméket metilén-kloriddal kirázzuk. A szerves fázist nátrium-szulfáton szárítjuk és az oldószert vákuumban eltávolítjuk. A maradékot petroléterből átkristályosítjuk. A termék olvadáspontja 59–62 °C, kitermelés 116 g (az elméleti 66₀%-a).

2. példa a (2) képletű vegyület előállítására

15 15,5 g (0,09 mól) 1-(metil-tio)-1-oximino-2-meoximino-propánt és 8,4 g (0,045 mól) N,N'-bisz-(fluor-karbonil)-tio-bisz-metil-amint 50 ml vízmentes dioxánban kevertetés közben 20–30 °C közötti hőmérsékleten cseppenként 9,3 g (0,09 mól) trietil-aminnal elegyítjük. A reakcióelegyet 12 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetjük, majd jeges vízre öntjük és metilén-kloriddal többször extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat nátrium-szulfáton szárítjuk, az oldószert vákuumban leszivatjuk, majd magas vákuumban gáztalanítjuk. Ily módon 20 g (az elméleti 95₀%-a) N,N'-bisz-[1-(metil-tio-oximino-karbonil)-2-metoximino-propán]-tio-bisz-metil-amint kapunk, amelynek olvadáspontja 96–102 °C.

45 A kiindulási anyag előállítása

A (2a) képletű vegyület előállítására

50 Egy 45 g (0,33 mól) 1-(metil-tio)-1-oximino-propán-2-onból, 56 g (0,67 mól) hidroxilamin-metil-éter-hidrokloridból, 55 g (0,67 mól) nátrium-acetátból és 400 ml etanolból álló keveréket 2 órán keresztül visszafolyatás közben forralunk. Ezután a reakcióelegyet a fele térfogatra beszűkítjük és hígított kálium-hidroxiddal felvesszük. Kétszer kloroformmal extraháljuk, a vizes fázist háromszor kloroformmal extraháljuk, nátrium-szulfáton szárítjuk és beszűkítjük. Golyóscsőben 150–170 °C hőmérsékleten és 0,399 mbar nyomáson desztillálva mintegy 40 g tiszta sűrű olajat kapunk, amely lassan kikristályosodik. Olvadáspont 52–74 °C, kitermelés az elméleti 70₀%-a.

60 A fenti példákkal analóg módon állíthatók elő a következő (I) általános képletű vegyületek:

A példa sor- száma	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁶	X	O. p. (°C) v. törésmutató
3	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	CCl ₂ F	S	1,5108
4	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	CCl ₃	S	1,5304
5	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-CH ₃	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	dimer	S	156-157
6	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₃	-CH ₃	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	CCl ₃	S	62-64
7	-CH ₃	-CH ₃	-CONCH ₃ -SR ⁶	-CH ₃	CCl ₃	S	1,5505
8	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CONCH ₃ -SR ⁶	-CH ₃	CCl ₃	S	1,5445
9	-CH ₃	-CH ₃	-CONCH ₃ -SR ⁶	-C ₂ H ₅	CCl ₃	S	1,5459
10	-CH ₃	-CH ₃	-CONCH ₃ -SR ⁶	-C ₂ H ₅	dimer	S	1,5309
11	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CONCH ₃ -SR ⁶	-CH ₃	dimer	S	1,5220
12	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CONCH ₃ -SR ⁶	-C ₂ H ₅	dimer	S	1,5198
13	-CH ₃	-CH ₃	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	dimer	S	1,5283
14	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	dimer	S	1,5284
15	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	CCl ₂ F	S	1,5330
16	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	CCl ₃	S	1,5580
17	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -C CH	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	CCl ₂ F	S	1,5404
18	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	CCl ₂ F	S	1,5267
19	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	CCl ₂ F	S	1,5339
20	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	dimer	S	sűrű olaj
21	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -C CH	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	dimer	S	112
22	-CH ₃	-CH ₃	-CO-NCH ₃ -SR ⁶	-CH ₃	dimer	S	

Felhasználási példák

A példa: Drosophila teszt

Oldószer: 3 súlyrész dimetil-formamid

Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poliglitol-éter.

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 1 súlyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk. 1 cm³ hatóanyag-készítményt szűrőpapírra (7 cm átmérő) pipettázunk. Ezt nedvesen egy olyan üvegedény nyílására helyezzük, amelybe előzőleg 50 egyed Drosophila melanogaster-t telepítettünk és az egészet egy üveglemezzel fedjük le. A kívánt idő eltelté után meghatározzuk a pusztulást %⁰-ban. Itt 100%⁰ azt jelenti, hogy valamennyi rovar elpusztult; 0%⁰ azt jelenti, hogy egy rovar sem pusztult el. Ebben a vizsgálatban különösen a következő példák szerint előállított hatóanyagok mutatnak lényegesen jobb hatást, mint a technika állása szerint ismert hatóanyagok: 1, 3.

A táblázat

A hatóanyag példaszáma	Hatóanyag- koncentráció (t ⁰ %)	Pusztulás 1 nap után (% ⁰)
(A) (ismert) képletű vegyület	0,1	85
	0,01	0
1.	0,1	100
	0,01	100
3.	0,1	100
	0,01	100

B példa: Laphygma teszt

Oldószer: 3 súlyrész dimetil-formamid

Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poliglitol-éter.

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény

10

előállításához 1 súlyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk. Káposztát (Brassica oleracea) kezelünk a kívánt koncentrációjú hatóanyag-készítménnyel merítéssel és a bagolylepke hernyóival (Laphygma frugiperda) betelepítjük, míg a levelek még nedvesek.

A kívánt idő eltelté után meghatározzuk a pusztulást %⁰-ban. Itt 100%⁰ azt jelenti, hogy valamennyi hernyó elpusztult; 0%⁰ azt jelenti, hogy egy hernyó sem pusztult el.

Ebben a vizsgálatban különösen a következő példák szerint előállított hatóanyagok mutatnak lényegesen jobb hatást, mint a technika állása szerint ismert vegyületek: 7, 8, 22, 11, 13, 10, 12, 9, 15.

B táblázat

A hatóanyag példaszáma	Hatóanyag- koncentráció (t ⁰ %)	Pusztulás 3 nap után (% ⁰)
(B) képletű vegyület (ismert)	0,1	100
	0,01	0
7.	0,1	100
	0,01	100
8.	0,1	100
	0,01	100
22.	0,1	100
	0,01	100
11.	0,1	100
	0,01	100
13.	0,1	100
	0,01	65
10.	0,1	100
	0,01	100
60	0,1	100
	0,01	100
9.	0,1	100
	0,01	100
15.	0,1	100
	0,01	100

C példa: Tetranychus teszt (rezisztens)

Oldószer: 3 súlyrész dimetil-formamid

Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poliglikol-éter.

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 1 súlyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk. A közönséges takácsatka vagy a babatka (*Tetranychus urticae*) valamennyi fejlődési stádiumában lévő egyedeivel erősen fertőzött babnövényeket (*Phaseolus vulgaris*) merítéssel a kívánt koncentrációjú hatóanyag-készítménnyel kezelünk. A kívánt idő eltelte után meghatározzuk a pusztulást %⁰-ban. Itt 100%⁰ azt jelenti, hogy valamennyi atka elpusztult; 0%⁰ azt jelenti, hogy egy atka sem pusztult el. Ebben a vizsgálatban különösen a következő példék szerint előállított hatóanyagok mutatnak lényegesen jobb hatást, mint a technika állása szerint ismert hatóanyagok: 15.

C táblázat

A hatóanyag példaszáma	Hatóanyag- koncentráció (t ⁰ %)	Pusztulás 2 nap után (%)
(A) képletű vegyület (ismert)	0,1	80
	0,01	0
(B) képletű vegyület (ismert)	0,1	98
	0,01	0
15.	0,1	100
	0,01	98

D példa: A határkoncentráció vizsgálata talajkárosító rovarokkal

Vizsgálati állat: *Phorbia antiqua* lárvák talajban

Oldószer: 3 súlyrész acetone

Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poliglikol-éter.

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 1 súlyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk. A hatóanyag-készítményt alaposan elkeverjük a talajjal. Itt a készítmény hatóanyag-tartalma nem játszik szerepet, a talaj felületegységére jutott hatóanyag mennyisége a döntő, amit ppm (mg/liter) értékekben adunk meg. A kezelt talajt edényekbe töltjük és szobahőmérsékleten állni hagyjuk. A vizsgálati állatokat 24 óra elteltével adjuk a kezelt talajhoz és további 2-7 napon keresztül állni hagyjuk. Ekkor az elpusztult és az élő állatok megszámlolá-

sával %⁰-ban kifejezve meghatározzuk a hatékonyságot. A hatékonyság 100%⁰, ha valamennyi állat elpusztult, és 0%⁰, ha ugyanannyi állat él, mint a kezeletlen kontroll talajban. Ebben a vizsgálatban különösen a következő példák szerint előállított hatóanyagok mutatnak lényegesen jobb hatást, mint a technika állása szerint ismert hatóanyagok: 22, 10, 9, 1, 4, 3.

D táblázat

A hatóanyag példaszáma	Pusztulás 20 ppm hatóanyag-koncentráció mellett (% ⁰)
(B) képletű vegyület (ismert)	0
22.	100
10.	100
20	100
9.	100
1.	100
4.	100
3.	100

25 E példa: A határkoncentráció és a gyökérszisztémikus hatás vizsgálata

Vizsgálati állat: *Myzus persicae*

Oldószer: 3 súlyrész acetone

Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poliglikol-éter

30 A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 1 súlyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral, és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk. A hatóanyag-készítményt alaposan elkeverjük a talajjal. Itt a készítmény hatóanyag-tartalma nem játszik szerepet, a talaj felületegységére jutott hatóanyag mennyisége a döntő, amit ppm (mg/liter) értékekben adunk meg. A kezelt talajt edényekbe töltjük és káposztanövényekkel (*Brassica oleracea*) ültetjük be. Így a hatóanyagot a növények gyökerei fel tudják venni a talajból és a levelekhez szállítják.

45 A gyökérszisztémikus hatás kimutatásához 7 nap elteltével a növényekre kizárólag a leveleit telepítjük be a megnevezett vizsgálati állatokkal. További két nap után következik a kiértékelés az elpusztult állatok megszámlálásával vagy becslésével. Az elpusztult állatok számából vezethető le a hatóanyag gyökérszisztémikus hatása. Itt 100%⁰ azt jelenti, hogy valamennyi állat elpusztult; 0%⁰ azt, hogy ugyanannyi állat maradt életben, mint a kezeletlen kontroll talajnál.

50 Ebben a vizsgálatban különösen a következő példák szerint előállított hatóanyagok mutatnak lényegesen jobb hatást, mint a technika állása szerint ismert hatóanyagok: 22, 14, 13, 9, 5, 6, 1, 4, 3.

E táblázat

A hatóanyag példaszáma	Pusztulás 10 ppm hatóanyag-koncentráció mellett (‰)
(A) képletű vegyület (ismert)	0
22.	100
14.	100
13.	100
9.	100
5.	100
6.	100
1.	100
4.	100
3.	100

F példa: A határkoncentráció és a gyökérszisztemikus hatás vizsgálata

Vizsgálati állat: Phaeton cochleariae lárvák

Oldószer: 3 súlyrész aceton

Emulgeátor: 1 súlyrész alkil-aril-poliglikoléter

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 1 súlyrész hatóanyagot elkeverünk a megadott mennyiségű oldószerrel és a megadott mennyiségű emulgeátorral, és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk. A hatóanyag-készítményt alaposan elkeverjük a talajjal. Itt a készítmény hatóanyag-tartalma nem játszik szerepet, a talaj felületegységére jutott hatóanyag mennyisége a döntő, amit ppm (mg/liter) értékekben adtunk meg. A kezelt talajt edényekbe töltjük és káposzta növényekkel (*Brassica oleracea*) betelepítjük. Így a hatóanyagot a növények gyökerei fel tudják venni a talajból és a levelekhez szállítják.

A gyökérszisztemikus hatás kimutatásához 7 nap elteltével a növényeknek kizárólag a leveleit telepítjük be a megnevezett vizsgálati átlatokkal. További két nap után következik a kiértékelés az elpusztult állatok megszámlálásával vagy becslésével. Az elpusztult állatok számából vezethető le a hatóanyag gyökérszisztemikus hatása. Itt 100‰ azt jelenti, hogy valamennyi állat elpusztult, 0‰ azt jelenti, hogy ugyanannyi állat maradt életben, mint a kezletlen kontroll talajnál.

Ebben a vizsgálatban különösen a következő példák szerint előállított hatóanyagok mutatnak lényegesen jobb hatást, mint a technika állása szerint ismert hatóanyagok: 22, 14, 13, 5, 6, 4, 3.

F táblázat

A hatóanyag példaszáma	Pusztulás 20 ppm hatóanyag-koncentráció mellett (‰)
(A) képletű vegyület (ismert)	0
22.	100
14.	100

12

A hatóanyag példaszáma	Pusztulás 20 ppm hatóanyag-koncentráció mellett (‰)
5	13. 100
	5. 100
	6. 100
	4. 100
	3. 100

Készítmény-előállítási példák

1. Porozószer

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 5 tömegrész 1. példa szerinti hatóanyagot 99,5 tömegrész természetes köliszttel elkeverünk és porfinomságúra örölünk. A kapott készítményt a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok életterébe szórjuk.

2. Permetpor (diszpergálható por)

a) Készítmény folyékony hatóanyagból

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 25 tömegrész 3. példa szerinti hatóanyagot 1 tömegrész dibutil-naftalin-szulfonáttal, 4 tömegrész lignin-szulfonáttal, 8 tömegrész magas diszperzításfokú kovasavval és 62 tömegrész természetes köliszttel elkeverünk, és porrá örölünk. Felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük, hogy a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

b) Készítmény szilárd hatóanyagból

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 50 tömegrész 5. példa szerinti hatóanyagot 1 tömegrész dibutil-naftalin-szulfonáttal, 4 tömegrész lignin-szulfonáttal, 8 tömegrész magas diszperzításfokú kovasavval és 37 tömegrész természetes köliszttel elkeverünk, és porrá örölünk. Felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük, hogy a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

3. Emulgeálható koncentrátum

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 25 tömegrész 6. példa szerinti hatóanyagot 55 tömegrész xilol és 10 tömegrész ciklohexán keverékében feloldunk. Emulgeátorként 10 tömegrész dodecil-benzol-szulfonsavas kalcium és nonil-fenol-poliglikoléter keveréket adunk hozzá. Felhasználás előtt az emulgeálható koncentrátumot annyi vízzel hígítjuk, hogy a keletkező keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

4. Granulátum

a) Készítmény folyékony hatóanyagból

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 1 tömegrész 10. példa szerinti hatóanyagot 9 tömegrész granulált, szívóképes agyagra porlasztunk. A keletkező granulátumot a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok életterébe szórjuk.

b) Készítmény szilárd hatóanyagból

A célnak megfelelő hatóanyag-készítmény előállításához 91 tömegrész 0,5–1,0 mm szemcseméretű homokhoz 2 tömegrész orsóolajat és

7 tömegrész porított, 75 tömegrész 1. példa szerinti hatóanyagból és 25 tömegrész természetes kölisztből készült hatóanyag-keveréket adunk. A keveréket megfelelő keverőberendezésben addig kezeljük, amíg egyenletes, szabadon folyó és pormentes granulátum nem keletkezik. A granulátumot a kívánt mennyiségben a növényekre vagy azok életterébe szórjuk.

Szabadalmi igénypontok

1. Insekticid és akaricid szerek, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként (I) általános képletű N-szulfenilezett oxim-karbamátot tartalmaznak, – a képletben:

R¹ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R³ jelentése -CO-NR⁵-S-R⁶ általános képletű csoport, 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R⁴ jelentése -CO-NR⁵-S-R⁶ általános képletű csoport vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, azzal a megszorítással, hogy az R³ és R⁴ szubsztituensek közül az egyik jelentése -CO-NR⁵-S-R⁶ általános képletű csoport, míg a másik a megadott szénhidrogéncsoportot jelenti;

R⁵ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R⁶ jelentése 1–4 szénatomos halogén-alkilcsoport, vagy (a) vagy (b) általános képletű csoport, amelyekben R¹, R², R³, R⁴ és R⁵ jelentése a fenti –

0,1–95 t⁰/₀ – előnyösen 0,5–90 t⁰/₀ – mennyiségben szilárd hordozóanyagok, – célszerűen természetes vagy mesterséges kölisztek – és/vagy folyékony hígítóanyagok, – célszerűen aromás és/vagy poláros szerves oldószerek – és adott esetben felületaktív szerek, – célszerűen nemionos vagy anionos emulgeáló és/vagy diszpergáló szerek – mellett.

2. Eljárás az (I) általános képletű N-szulfenilezett oxim-karbamátok előállítására, – a képletben:

R¹ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R² jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R³ jelentése -CO-NR⁵-S-R⁶ általános képletű csoport, 1–4 szénatomos alkilcsoport, 2–

4 szénatomos alkenil- vagy alkinilcsoport;

R⁴ jelentése -CO-NR⁵-S-R⁶ általános képletű csoport vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport azzal a megszorítással, hogy az R³ és R⁴ szubsztituensek közül az egyik jelentése -CO-NR⁵-S-R⁶ általános képletű csoport, míg a másik a megadott szénhidrogéncsoportot jelenti;

R⁵ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R⁶ jelentése 1–4 szénatomos halogén-alkilcsoport, vagy (a) vagy (b) általános képletű csoport, amelyekben R¹, R², R³, R⁴ és R⁵ jelentése a fenti, –

15 azzal jellemezve, hogy

a) (III) általános képletű oximot – a képletben:

R¹ és R² jelentése a tárgyi körben megadott;

R⁹ és R¹⁰ csoportok közül az egyik jelentése

hidrogénatom, a másik jelentése 1–

4 szénatomos alkilcsoport, és ha R¹⁰

jelentése hidrogénatom, R⁹ jelentése

lehet még 2–4 szénatomos alkenil- vagy alkinilcsoport –

25 (III) általános képletű szulfenilezett karbamoil-halogeniddel reagáltatunk – a képletben:

R⁵ és R⁶ jelentése a tárgyi körben megadott;

Hal jelentése fluor- vagy klóratom –

hígítószer és egy savmegkötőszer jelenlétében;

vagy b) (IV) általános képletű oxim-karbamátot – a képletben:

R¹ és R² jelentése a tárgyi körben megadott;

R¹¹ és R¹² csoportok közül az egyik jelentése

-CO-NH-R⁵ általános képletű csoport,

a másik jelentése 1–4 szénatomos

alkilcsoport, és ha R¹² jelentése

-CO-NH-R⁵ általános képletű csoport,

R¹¹ jelentése lehet még 2–4

szénatomos alkenil- vagy alkinil-

csoport;

40 R⁵ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, –

(V) általános képletű szulfenil-kloriddal reagáltatunk, – a képletben:

R⁶ jelentése a tárgyi körben megadott,

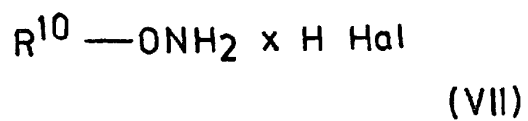
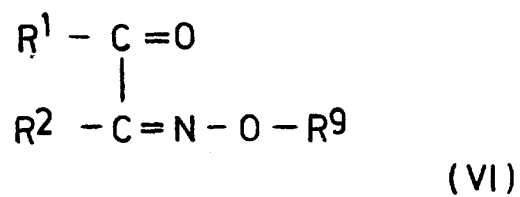
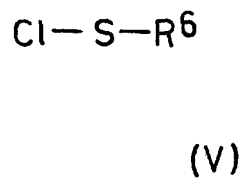
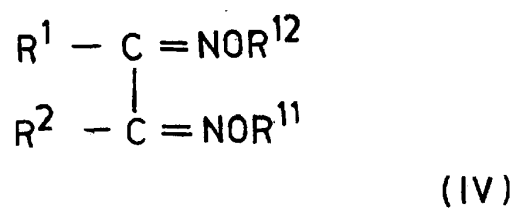
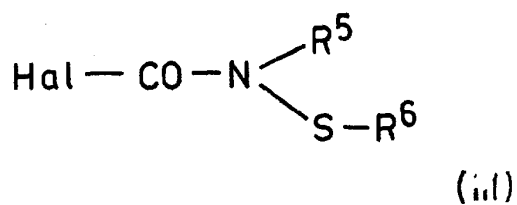
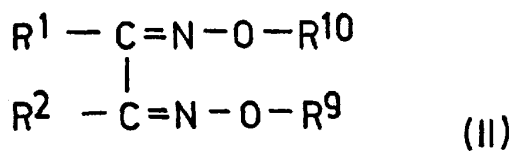
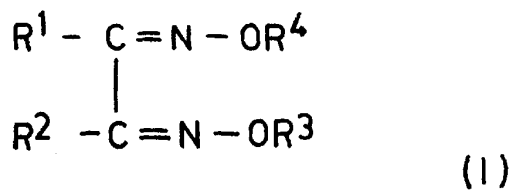
45 – hígítószer és savmegkötőszer jelenlétében.

6 db rajz

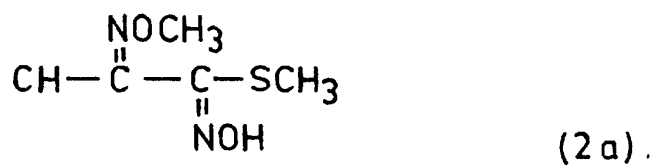
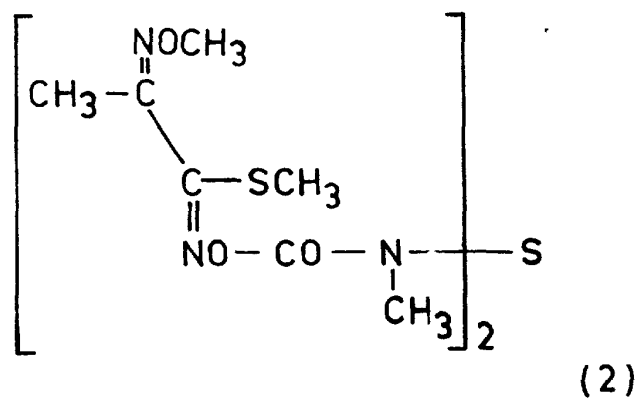
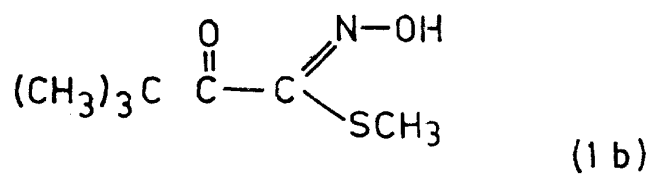
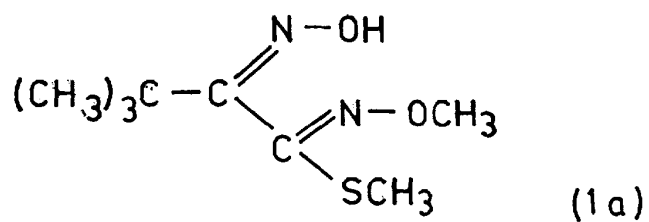
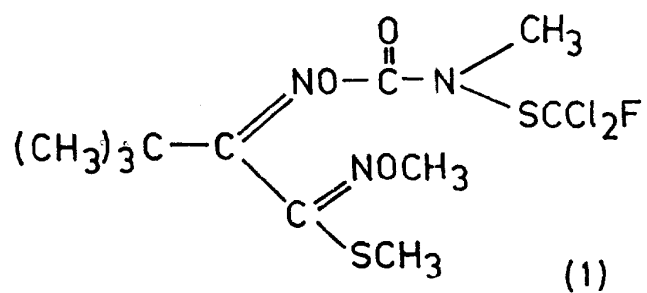
Nemzetközi osztályozás:

A 01 N 35/10

C 07 C 149/14



Nemzetközi osztályozás:
A 01 N 35/10
C 07 C 149/14

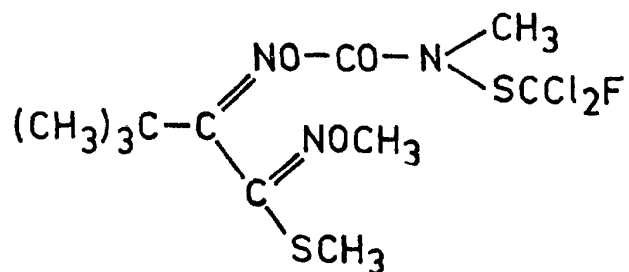
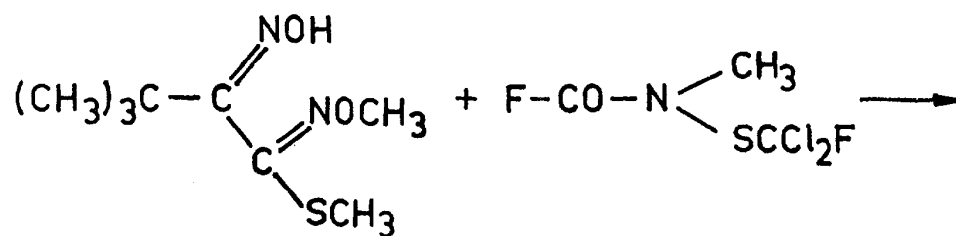


Nemzetközi osztályozás:

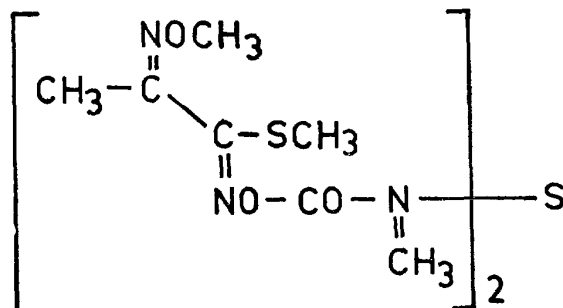
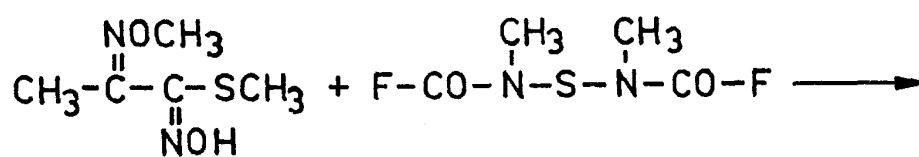
A 01 N 35/10

C 07 C 149/14

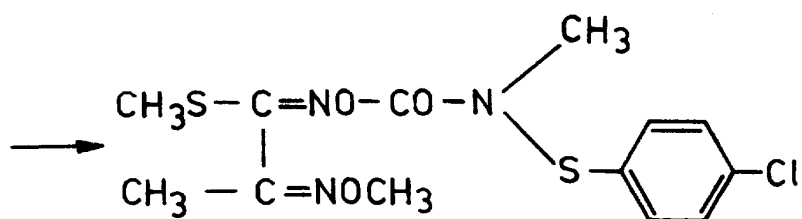
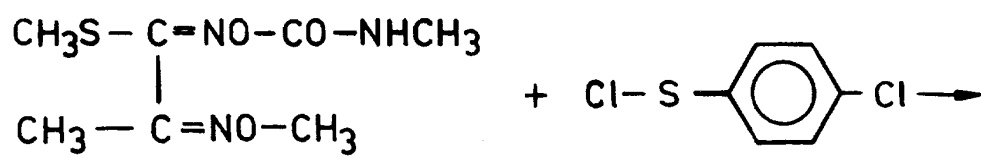
A reakcióvázlat



B reakcióvázlat



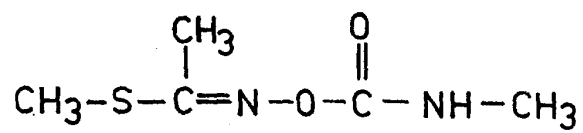
C reakcióvázlat



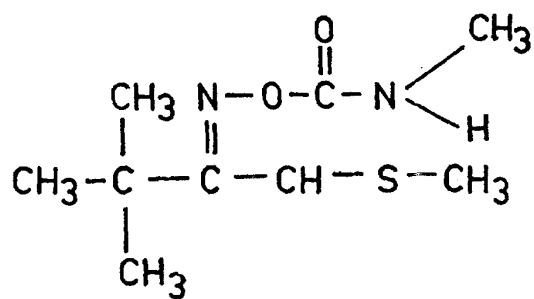
Nemzetközi osztályozás:

A 01 N 35/10

C 07 C 149/14



(A)



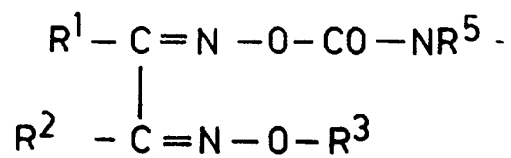
(B)

188 774

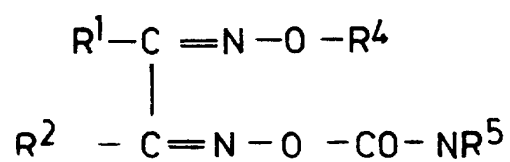
Nemzetközi osztályozás:

A 01 N 35/10

C 07 C 149/14



(a)



(b)

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Megjelent: a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

2700 Pécsi Szikra Nyomda – F. v.: Farkas Gábor