



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.08.78 (P. 209266)

Pierwszeństwo: 31.08.77 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1981

Int. Cl.² A01N 9/20



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

Środek ochrony roślin

1

Wynalazek dotyczy środka ochrony roślin zawierającego jako substancję czynną nowe estry indan-5-yłowe kwasu N-alkilokarbaminowego.

Wiadomo, że estry kwasu N-metylo-karbaminowego i 5-hydroksyindanu działają owadobójczo (patrz opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr 2 870 057 i 3 084 096). Poza tym wiadomo już, że imid kwasu N-trójjchlorometylotiocterohydroftalowego wykazuje silne właściwości grzybobójcze (patrz Science, tom 115, str. 84 (1952)). Ta, ważna w praktyce, substancja czynna wykazuje jednak tylko działanie osłaniające.

Substancje czynne, które hamują metamorfozę stawonogów wzbudziły zainteresowanie w ochronie roślin dopiero w najnowszych czasach. Należy tu wymienić np. 2,2-dwumetylo-6-metoksybenzopiran (Chem. Eng. News 54, 19—20 (1976)).

Stwierdzono, że nowe substancje, stanowiące estry indan-5-yłowe kwasu N-alkilokarbaminowego o wzorze 1, w którym R¹ oznacza grupę alkilową, R² oznacza atom wodoru lub grupę alkilową a R³ i R⁴ oznaczają atom chloru lub grupę alkilową, wykazują silne działanie grzybobójcze jak też właściwości hamujące rozwój stawonogów i z tego względu nadają się do zastosowania w środkach ochrony roślin.

Nowe estry indan-5-yłowe kwasu N-alkilokarbaminowego o wzorze 1 można otrzymać jeżeli a) 5-hydroksyindan o wzorze 2, w którym R², R³ i R⁴ mają wyżej podane znaczenie, podda się re-

2

akcji z alkiloizocyjanianem lub b) 5-hydroksyindan o wzorze 2 przeprowadzi się w pierwszym stopniu, za pomocą nadmiaru fosgeny w odpowiedni ester kwasu chlorowęgłowego i ten podda się reakcji z alkiloaminą lub c) 5-hydroksyindan o wzorze 2 w pierwszym stopniu podda się reakcji z równoważnikową ilością fosgeny do odpowiedniego bis-(indanylo)-węglanu i ten rozszczerpi w drugim stopniu za pomocą alkiloaminy.

Otrzymane indan-5-ylo-N-alkilokarbaminiany wykazują niespodziewanie wysoką aktywność grzybobójczą i przewyższają, stosowany nawet w mniejszych ilościach, znany uprzednio imid kwasu N-trójjchlorometylotiocterohydroftalowego. Poza tym można je stosować nie tylko jako środki osłaniające, ale również jako środki lecznicze. Substancje czynne środka według wynalazku wzbogacają zatem stan techniki. Przy zastosowaniu w ochronie roślin ważne jest, aby substancje czynne były zdolne do hamowania rozwoju stawonogów.

Jeżeli jako substancje wyjściowe stosuje się 5-hydroksy-3,3,6,7-czterometyloindan i izocyjanian metylu, wówczas przebieg reakcji według sposobu a) ilustruje schemat 1.

Jeżeli jako substancje wyjściowe stosuje się 5-hydroksy-3,3,6,7-czterometyloindan, fosgen i metyloaminę, wówczas przebieg reakcji według sposobu b) ilustruje schemat 2.

Jeżeli jako substancje wyjściowe stosuje się 5-hydroksy-3,3,6,7-czterometyloindan, fosgen i me-

tyloaminę, wówczas przebieg reakcji według sposobu c) ilustruje schemat 3.

5-Hydroksyindany, stosowane jako substancje wyjściowe, są jednoznacznie określone wyżej podanym wzorem 2. We wzorze tym R^2 oznacza korzystnie atom wodoru i niższą grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla, R^3 i R^4 oznaczają atom chloru i niższą grupę alkilową, zawierającą 1—4 atomów węgla. Związki te można wytworzyć analogicznie jak w dotychczas znanych sposobach (porównaj Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie” Wyd. 4, tom 6/1c, str. 987 (1976) i opis patentowy RFN DOS nr 2 603 835 [Le A 16 930]) na drodze reakcji odpowiednich fenoli jak np. 2,3-dwumetylofenolu, z butadienami jak np. z izoprenem lub 2,3-dwumetylobutadienem-(1,3) w obecności kwasu fosforowego, w temperaturze około 100—150°C.

Dalsze substancje wyjściowe, stosowane do wytwarzania związków o wzorze 1, do których w przypadku wariantu a) należą fosgen i alkiloizocyjanian, a w przypadku wariantu b) i c) — fosgen i alkiloamina, są substancjami ogólnie znanymi. Korzystnie stosuje się takie alkiloizocyjaniany lub alkiloaminy, które w reszcie alkilowej zawierają 1—4 atomów węgla. Wymienia się tutaj: izocyjanian metylowy, etylowy, butylowy jak też następujące aminy: metyloamina, etyloamina, izopropylaamina, butyloamina, izobutyloamina. Zgodnie z tym reszta R^1 we wzorze 1 oznacza korzystnie alkil C_{1-4} .

Reakcję według wariantu a) można prowadzić w rozpuszczalnikach obojętnych. Nadają się do tego celu np. węglowodory jak benzyna i benzen, chlorowane węglowodory jak chlorobenzen, również etery jak dioksan, lub mieszaniny tych rozpuszczalników. Reakcję katalizuje się dodatkiem trzeciorzędowej aminy, jak np. trójetiloaminy lub diazadwucykloktanu. Temperaturę reakcji można zmieniać w szerokim zakresie. Na ogół pracuje się jednak w zakresie 0—150°C, korzystnie 20—110°C.

Jeżeli postępuje się według wariantu b), wówczas w pierwszym stopniu 5-hydroksyindan o wzorze 2 przeprowadza się nadmiarem fosgenu w ester kwasu chlorowęglowego, korzystnie w obecności obojętnego rozpuszczalnika jak np. benzenu, toluenu, ksylenu lub chlorobenzenu. Powstający kwas solny wiąże się przez wkraplanie zasady, korzystnie wodorotlenku sodu i w ten sposób utrzymuje pH roztworu reakcyjnego na poziomie poniżej 7. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze -20 do +20°C, korzystnie -10 do +10°C. W drugim stopniu ester kwasu chlorowęglowego, albo po wyosobnieniu go albo bezpośrednio w otrzymanym roztworze reakcyjnym, poddaje się reakcji z równoważnikową ilością alkiloaminy. Pracuje się przy tym również korzystnie w obecności obojętnego rozpuszczalnika jak aromatycznych i alifatycznych, ewentualnie chlorowanych węglowodorów jak np. benzenu, toluenu, chlorobenzenu, ksanu. Temperatury reakcji mogą zmieniać się w pewnym określonym zakresie. Na ogół pracuje się w zakresie -20 do +20°C, korzystnie -10 do +10°C.

Jeżeli w końcu postępuje się według wariantu c), wówczas w pierwszym stopniu 5-hydroksyindan o wzorze 2 poddaje się reakcji z równoważnikową ilością fosgenu z wytworzeniem estru bis-(indanylowego) kwasu węglowego. Reakcję prowadzi się korzystnie w obojętnym rozpuszczalniku, jak aromatyczne węglowodory np. benzen i toluen, przy czym powstający kwas solny wiąże się przez dodatek zasady, korzystnie wodorotlenku alkalicznego. Wartość pH roztworu reakcyjnego winna wynosić około 8. Temperatura reakcji może zmieniać się w szerszym zakresie. Na ogół wynosi ona 0—100°C, korzystnie 20—60°C.

Utworzony w pierwszym stopniu węglan, rozszczepia się w końcu alkiloaminą. W tym przypadku pracuje się korzystnie bez rozpuszczalnika. Reakcję można jednak przeprowadzić również w rozpuszczalniku. Temperatury reakcji wynoszą -30 do +40°C, korzystnie -10 do +20°C.

Substancje czynne środka według wynalazku wykazują silne działanie grzybobójcze. Nie uszkadzają one roślin hodowlanych w stężeniach potrzebnych do zwalczania grzybów. Z tych to powodów nadają się one jako środki ochrony roślin do zwalczania grzybów. Środki grzybobójcze stosuje się w ochronie roślin do zwalczania *Plasmidiophoromycetes*, *Oomycetes*, *Chytridiomycetes*, *Zygomycetes*, *Oscromycetes*, *Basidiomycetes*, *Deuteromycetes*.

Substancje czynne środka według wynalazku wykazują szerokie spektrum działania i mogą być stosowane przeciw pasożytniczym grzybom, które zaatakowały naziemne części roślin lub które atakują rośliny od ziemi, jak też przeciw zarazkom przenoszonym przez nasiona. Szczególnie dobrą aktywność rozwijają one w stosunku do grzybów pasożytniczych na naziemnych częściach roślin.

Jako środki ochrony roślin, substancje czynne środka według wynalazku mogą być z powodzeniem stosowane do zwalczania rodzaju *Venturia*, np. *Fusicladium dentriticum*. Należy przy tym zaznaczyć, że te substancje czynne działają nie tylko osłaniająco ale również i leczniczo.

Substancje czynne nadają się, przy dużej tolerancji roślin i korzystnej toksyczności względem ciepłokrwistych, do zwalczania szkodników zwierzęcych, zwłaszcza owadów, pajaków i roztoczy, które występują w gospodarstwach rolnych, lasach jak też w ochronie materiałów i w sektorze higieny.

Są one czynne w stosunku do gatunków normalnie wrażliwych jak też odpornych. Do wyżej wymienionych szkodników należą:

Z rzędu Isopoda np. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Z rzędu Diplopoda np. *Blaniulus guttulatus*.

Z rzędu Chilopoda np. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Z rzędu Symphyla np. *Scutigera immaculata*.

Z rzędu Thysanura np. *Lepisma saccharina*.

Z rzędu Collembola np. *Onychiurus armatus*.

Z rzędu Orthoptera np. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Grylotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Z rzędu Dermaptera np. *Forficula auricularia*.

Z rzędu Isoptera np. *Reticulitermes* spp.

Z rzędu Anoplura np. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Hae-matopinus* spp., *Linognathus* sp.

Z rzędu Mallophaga np. *Trichodectes* spp., *Dama-linea* spp.

Z rzędu Thysanoptera np. *Hercinothrips femo-ralis*, *Thrips tabaci*.

Z rzędu Heteroptera np. *Eurygaster* spp., *Dys-dercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lec-tularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

Z rzędu Homoptera np. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *My-zus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

Z rzędu Lepidoptera np. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproc-tis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thur-beriella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Pandolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Tricho-plusia* ni, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticula-na*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysis ambigua*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Z rzędu Coleoptera np. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acan-thoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelasti-ca alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon coch-leariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Der-mestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *At-tagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Pti-nus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphi-mallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Z rzędu Hymenoptera np. *Diprion* spp., *Hoplo-campa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Z rzędu Diptera np. *Aëdés* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oetrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Z rzędu Siphonaptera np. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

Z rzędu Arachnida np. *Scorpio maurus*, *Latro-dectus mactans*.

5 Z rzędu Acarina np. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhi-picephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sar-coptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.

Substancje czynne środka według wynalazku moż-na przeprowadzić w normalnie stosowane formy użytkowe jak roztwory, emulsje, zawiesiny, prosz-ki, pasty i granulaty. Wytwarza się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczal-nikami, skroplonymi i utrzymywanymi pod ciś-nieniem gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentu-20 alnie przy zastosowaniu środków powierzchniowo czynnych a więc środków emulgujących i/lub dys-pergujących i/lub pianotwórczych. W przypadku zastosowania wody jako rozcieńczalnika można np. stosować również rozpuszczalniki organiczne jako pomocnicze środki rozpuszczające.

Jako ciekłe rozpuszczalniki wchodzi zasadniczo w rachubę: związki aromatyczne jak ksylen, to-luen, benzen lub alkilonaftaleny, chlorowane związ-ki aromatyczne lub chlorowane węglowodory ali-fatyczne jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub 30 chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne jak cykloheksan lub parafiny, np. frakcje ropy nafto-wej, alkohole jak butanol lub glikol jak też ich etery i estry, ketony jak aceton, keton metylowo-etylowy, keton metylowoizobutyłowy lub cyklohek-sanon, silnie polarne rozpuszczalniki jak dwume-tyloformamid i sulfotlenek metylowy, jak też wo-da; jako skroplone gazowe rozcieńczalniki lub 40 nośniki rozumie się takie ciecze, które w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem są gazami, np. gazy aerozolutwórcze jak dwuchloro-dwufluorometan lub trójchlorofluorometan; jako stałe nośniki: naturalne mączki skalne, jak kaoli-ny, tlenek glinu, talk, kreda, kwarc, attapulgit 45 montmorylonit lub ziemia okrzemkowa i synte-tyczne mączki skalne jak silnie zdyspergowany kwas krzemowy, tlenek glinu i krzemiany; jako środki emulgujące emulgatory niejonowe i anio-nowe jak estry polioksyetyleny i kwasów tłuszc-zowych, etery polioksyetyleny i alkoholi tłuszc-zowych, np. eter alkiloarylopoliglikolowy, alkanosulfoniany, alkanosiarczany, arylosulfoniany jak 50 też hydrolizaty białka; jako środki dyspergujące np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę.

Substancje czynne środka według wynalazku mogą występować w formach użytkowych w mie-szaniu z innymi znanymi substancjami czynnymi jak z środkami grzybo-, owado-, roztoczno-, oble-nio- i chwastobójczymi, z środkami zabezpieczają-cymi przed żeraniem przez ptaki, z substancjami 60 wzrostowymi, z nawozami i z środkami popra-wiającymi strukturę gleby.

Preparaty zawierają na ogół 0,1—95% wago-wych, korzystnie 0,5—90% wagowych substancji 65 czynnej.

Substancje czynne można stosować same, w postaci ich preparatów lub przygotowanych z nich postaci roboczych, takich jak gotowe do użycia roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Stosuje się w znany sposób, np. przez polewanie, opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie mgławicowe, opylanie, zaprawianie na sucho, wilgotno lub mokro, zaprawianie zawieszinowe lub inkrustowanie.

Przy zastosowaniu jako środków niszczących grzyby na liściach, stężenie substancji czynnej w formach roboczych może zmieniać się w szerokim zakresie. Wynosi ono na ogół 0,1—0,00001%, korzystnie 0,05—0,0001% wagowych.

Przy obróbce nasion potrzebna ilość substancji czynnej wynosi na ogół 0,001—50 g, korzystnie 0,01—10 g/1 kg nasion siewnych.

Jak wspomniano, związki o wzorze 1, stanowiące substancję czynną środka według wynalazku hamuje rozwój stawonogów.

W niżej przytoczonych doświadczeniach ilustruje się działanie substancji czynnych środka według wynalazku jako środków hamujących rozwój stawonogów. Podczas całkowitego przytoczonego tam rozwoju zwierząt testowanych, takie zmiany morfologiczne jak w połowie przepoczwarczone zwierzęta, niecałkowicie wyklute larwy lub gąsienice, zdefektowane skrzydła, poczwarkowaty naskórek u owadów itp. wycenia się jako zniekształcenie. Sumę zniekształceń morfologicznych łącznie ze zwierzętami zabitymi podczas zmiany naskórka lub też w wyniku metamorfozy, podaje się w procentach zwierząt doświadczalnych.

Przy wyższych stężeniach substancje czynne środka według wynalazku wykazują również działanie owadobójcze.

Wielostronne możliwości zastosowania substancji czynnych środka według wynalazku wynikają z niżej przytoczonych przykładów zastosowania:

Przykład I. Testowanie Fusicladium (jabłoni) osłaniające

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu
Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkilo-arylopoliglikolowego
Woda: 95 części wagowych

Substancję aktywną w ilości potrzebnej do uzyskania pożądanego stężenia jej w cieczy do spryskiwania, miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika, a uzyskany koncentrat rozcieńcza podaną ilością wody zawierającej wskazane dodatki.

Za pomocą cieczy do spryskiwania opryskuje się do całkowitego zmoczenia młode siewki jabłoni, znajdujące się w 4—6 stadium liścia. Rośliny pozostawia się na 24 godziny w szklarni w temperaturze 20°C i przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie inokuluje się je wodną zawiesiną zarodników Fusicladium dendriticum i inkubuje przez 18 godzin w wilgotnej komorze w temperaturze 18—20°C i przy 100% względnej wilgotności powietrza. Następnie rośliny przenosi się ponownie na 14 dni do szklarni. Po 15 dniach od inokulacji określa się stopień zaatakowania siewek. Otrzymane wartości oceny przelicza się na stopień zaatakowania w procentach 0% oznacza, że siewki nie zostały zaatakowa-

ne, a 100% oznacza, że rośliny w całości zostały zaatakowane.

Związki według wynalazku, odpowiadające tym, które wytwarza się według dalej przytoczonych przykładów V i VI, wykazują przy tym dobre działanie, przewyższające działanie preparatu porównawczego przytoczonego w stanie techniki.

Przykład II. Testowanie Fusicladium (jabłoni) lecznicze

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu
Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkilo-arylopoliglikolowego
Woda: 95 części wagowych

Substancję aktywną, w ilości potrzebnej do uzyskania pożądanego stężenia jej w cieczy do spryskiwania, miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika, a uzyskany koncentrat rozcieńcza podaną ilością wody, zawierającej wskazane dodatki.

Młode siewki jabłoni, znajdujące się w 4—6 stadium liścia inokuluje się wodną zawiesiną zarodników Fusicladium dendriticum i inkubuje przez 18 godzin w wilgotnej komorze w temperaturze 18—20°C i przy 100% względnej wilgotności powietrza. Następnie rośliny przenosi się do szklarni, gdzie obsychają.

Po odmierzonego czasu przebywania, opryskuje się rośliny do całkowitego zmoczenia za pomocą cieczy do spryskiwania, otrzymanej w wyżej opisanym sposobie. Następnie rośliny przenosi się znowu do szklarni.

Po 15 dniach od inokulacji określa się stopień zaatakowania siewek. Otrzymane wartości oceny przelicza się na stopień zaatakowania w procentach. 0% oznacza, że siewki nie zostały zaatakowane, a 100% oznacza, że rośliny w całości zostały zaatakowane.

Środek według wynalazku otrzymany według przykładu V wykazuje dobre działanie przewyższające działanie preparatu porównawczego przytoczonego w stanie techniki.

Przykład III. Działanie hamujące rozwój/testowanie żarłoczności

Zwierzęta testowane:

Plutella maculipennis (gąsienice w 4 stadium rozwoju) — 20 sztuk
Phaedon cochleariae (Larwy w 4 stadium rozwoju) — 20 sztuk

Rośliny do karmienia: rośliny jarmużowe

Rozpuszczalnik: 10 części wagowych dwumetyloformamidu

Emulgator : 1 część wagowa monolaurynianu polioksyetylenosorbitanu

W celu sporządzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 2 części wagowe substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, emulgatora i takiej ilości wody, że powstaje 1% mieszanina, którą rozcieńcza się wodą do pożądanego stężenia.

Testowane zwierzęta karmi się do rozwoju owada dojrzałego za pomocą liści roślin (do karmienia), na które naniesiono, przez równomierne opryskiwanie, mieszaninę substancji aktywnej o pożądanym stężeniu tak, że na liściach utrzymywały się podane w ppm ilości substancji aktywnej.

W celach kontrolnych karmiono liśćmi, na które naniesiono tylko rozpuszczalnik i emulgator o wskazanym stężeniu.

Środek według wynalazku otrzymany jak w przykładzie V wykazuje dobrą aktywność. Przewyższa ona aktywność znanego preparatu porównawczego — 2,2-dwumetylo-6-metoksybenzopiranu.

Przykład IV. Działanie hamujące rozwój.

Testowane zwierzę: *Ceratitis capitata* (jaja) 20 sztuk

Karma: Sztuczna karma (proszek z marchwi z proszkiem z drożdży).

Rozpuszczalnik: 20 części wagowych acetonu

Emulgator : 5 części wagowych eteru alkilarylopoliglikolowego.

W celu sporządzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej, miesza się 4 części wagowe substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, emulgatora i taką ilością wody, ażeby otrzymać 1% mieszaninę, którą następnie rozcieńcza się wodą do pożądanego stężenia.

Jaja zwierzęcia testowanego umieszcza się na płytce razem z sztuczną karmą, którą rozrobiono z mieszaniną substancji czynnej, o wybranym stężeniu tak, że uzyskano daną ilość substancji czynnej w ppm. Rozwój obserwuje się aż do wymknięcia się much.

W celach kontrolnych podaje się sztuczną karmę zmieszaną tylko z rozpuszczalnikiem i emulgatorem o podanym stężeniu.

Substancje czynne środka według wynalazku, zgodnie z przytoczonymi przykładami ich wytwarzania, wykazują dobrą aktywność.

Przykład V. Otrzymywanie związku o wzorze 3. 50 g (około 0,26 mola) 5-hydroksy-3,3,6,7-czterometyloindanu rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w 300 ml ligroiny i zadaje 20 kroplami trójetyloaminy i 30 g (około 0,53 mola) izocyjanianu metylu. Po trzygodzinnym gotowaniu pod chłodnicą zwrotną, ochładza się. Roztwór reakcyjny przenosi się na lód. Wytrącone przy tym kryształy odsacza się i przekrystalizowuje z toluenu. Wydajność wynosi 52,5 g kwasu 3,3,6,7-czterometyloindan-5-ylo-N-metylokarbaminowego. Temperatura topnienia 148,5—150°C.

Produkt wstępny: 5-hydroksy-3,6,6,7-czteromety-

loindan potrzebny do powyższej syntezy, wytwarza się następująco:

Do roztworu 732 g 2,3-dwumetylofenolu, 76,5 g 85% kwasu fosforowego i 6 ml wody w 1,44 l o-dwuchlorobenzenu wkrapla się w temperaturze 150°C w ciągu 7 godzin 449 g izoprenu, stabilizowanego 1,3 g fenotiazyny. W celu doprowadzenia reakcji do końca, miesza się przez noc w temperaturze 150°C. Fazę kwaśną oddziela się, a fazę organiczną przemywa do obojętności. Po destylacji frakcjonowanej otrzymuje się 526 g 5-hydroksy-3,3,6,7-czterometyloindanu. K_{p15} : 165—167°C; Temperatura topnienia: 117—118°C.

Przykład VI. Otrzymywanie związku o wzorze 4.

40 g (0,19 mola) 7-chloro-5-hydroksy-3,3,6,7-trójmetyloindanu rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w 200 ml ligroiny i zadaje 15 kroplami trójetyloaminy i 21,7 g (0,38 mola) izocyjanianu metylu.

Po 24 godzinnym gotowaniu pod chłodnicą zwrotną pozostawia się do ostygnięcia. Do roztworu reakcyjnego dodaje się 400 ml wody. Wytrącone przy tym kryształy odsacza się, przemywa wodą, suszy i przekrystalizowuje z toluenu. Wydajność wynosi 40 g kwasu 3,3,6-trójmetylo-7-chloroindan-5-ylo-N-metylokarbaminowego o temperaturze topnienia 146—156,5°C.

Produkt wstępny: 7-chloro-5-hydroksy-3,3,6-trójmetyloindan potrzebny do powyższej syntezy, wytwarza się następująco: Do roztworu 832 g 3-chloro-2-metylofenolu, 74,4 g 95% kwasu fosforowego i 5,8 ml wody w 1,4 l o-dwuchlorobenzenu wkrapla się w temperaturze 110°C, w ciągu 6 godzin 437 g izoprenu, stabilizowanego 1,3 g fenotiazyny. W celu dokończenia reakcji miesza się przez noc w temperaturze 110°C.

Fazę kwasową oddziela się, a fazę organiczną przemywa do odczynu obojętnego. W wyniku destylacji frakcjonowanej otrzymuje się 296 g 7-chloro-5-hydroksy-3,3,6-trójmetyloindanu. K_{p11} : 161—164°C. Temperatura topnienia: 109—109,5°C.

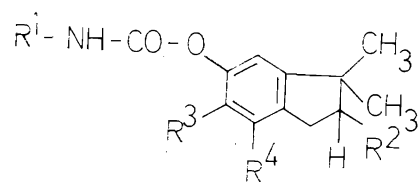
W sposób podobny do wyżej opisanych, otrzymuje się następujące związki o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 , R^2 , R^3 i R^4 mają takie znaczenie jak podano w poniższej tabeli.

Nr przykładu	R^1	R^2	R^3	R^4	Temperatura topnienia (°C)
7	CH_3	CH_3	CG_3	CH_3	114—114,5
8	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	144,5—145
9	$n-C_4H_9$	H	CH_3	CH_3	110—111

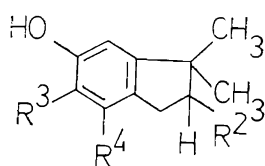
Zastrzeżenie patentowe

Środek ochrony roślin o działaniu grzybobójczym i hamującym rozwój stawonogów, zawierający substancję czynną, nośnik i/lub substancję

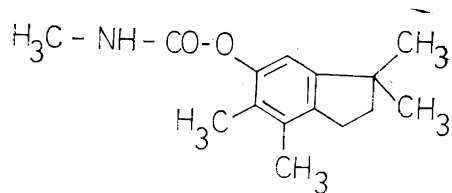
powierzchniowo czynne, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester indan-5-yloxy kwasu N-alkilokarbaminowego o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 oznacza grupę alkilową, R^3 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, a R^3 i R^4 oznaczają atom chloru lub grupę alkilową.



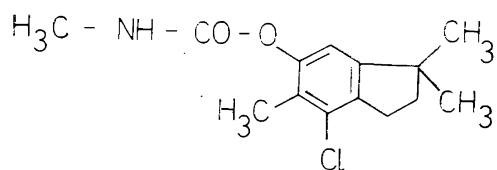
WZOR 1



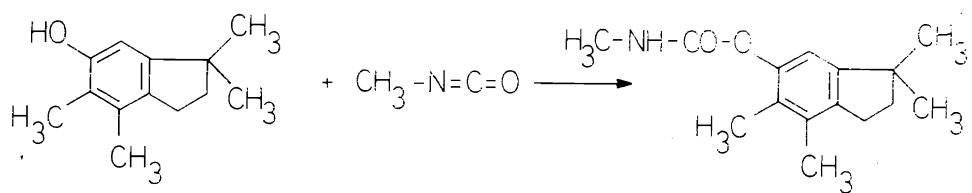
WZOR 2



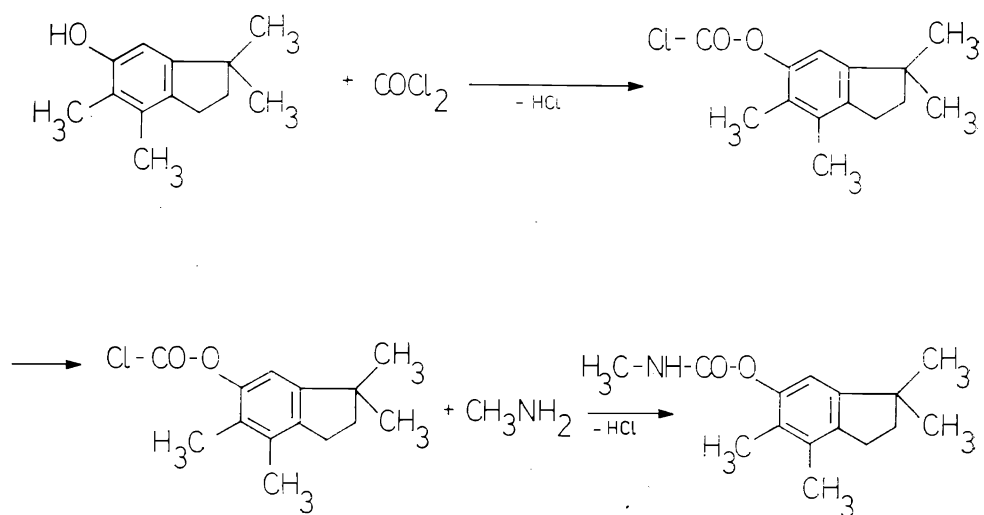
WZOR 3



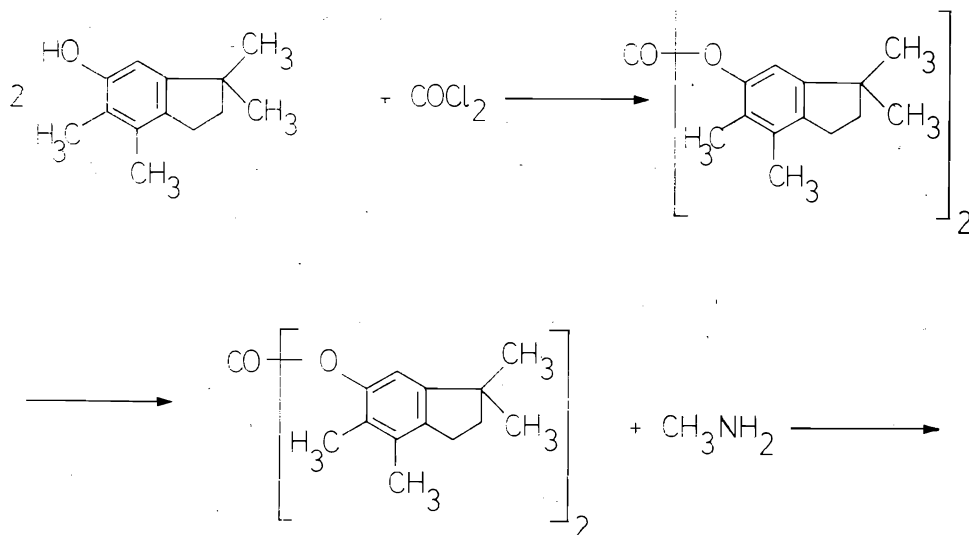
WZOR 4



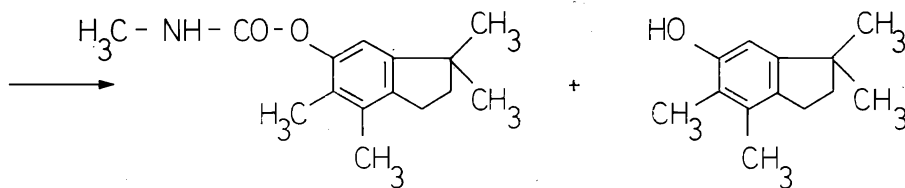
SCHEMAT 1



SCHEMAT 2



SCHEMAT 3



cd. SCHEMAT 3