



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 19.IV.1967 (P 120 115)

Pierwszeństwo: 29.IV.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 30.IV.1970

Kl. 45 I, 9/20

MKP A 01 n 9/20

UKD 632.951.
2:547.23

Współtwórcy wynalazku: dr Hugo Malz, dr Ingeborg Hammenn, dr Bertram Anders

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Niemiecka Republika Federalna)

Środek owadobójczy i roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i roztoczobójczy, którego składnikiem biologicznie czynnym są karbaminiany oksymów.

Znane jest stosowanie karbaminianów jako substancji owado- i roztoczobójczych. W praktyce poważną rolę odgrywają, np. N-metylokarbaminian 3-metylo-4-dwumetyloaminofenylu (opis patentowy St. Zjedn. Am nr 3 134 806), N-metylokarbaminian alfa-naftyłu (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 903 478) i N,N-dwumetylokarbaminian izopropylometylopirazolidu (szwajcarski opis patentowy nr 282 655).

Stwierdzono, że nowe karbaminiany oksymów o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alifatyczny lub aromatyczny, R₁ oznacza niższy rodnik alifatyczny, R₂ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alifatyczny, wykazują silne działanie owadobójcze i roztoczobójcze, przewyższające działanie znanych karbaminianów.

We wzorze 1 R oznacza korzystnie rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, rodnik alkenylowy o 2—4 atomach węgla i rodnik fenyłowy, R₁ oznacza korzystnie rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla i rodnik alkenylowy o 2—3 atomach węgla, R₂ oznacza korzystnie atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla i rodnik alkenylowy o 2—3 atomach węgla.

Karbaminiany oksymów o wzorze 1 otrzymuje się korzystnie przez reakcję oksymu o wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, z izocjaniami

2

nami o wzorze ogólnym R₁—N=C=O, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, lub przez reakcję oksymu o wzorze 2 z chlorkiem kwasu karbaminowego o wzorze 3, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie.

Reakcję oksymów z izocjanianami objaśnia schemat 1.

Jako oksymy stosowane w reakcji można przykładowo wymienić: alfa-metylomerkapto-, alfa-etylomerkapto-, alfa-butylomerkapto-, i alfa-dodecylomerkapto-, jak również alfa-fenylomerkapto-acetaldoksym.

Jako przykłady stosowanych izocjanianów można wymienić: izocyjanian metylu, etylu lub butylu.

Reakcję prowadzi się korzystnie w obecności obojętnych organicznych rozpuszczalników, takich jak węglowodory np. benzyna, benzen, toluen; chlorowcowe węglowodory np. czterochlorek węgla i chlorobenzeny; etery np. eter dwuetylowy i dioksan; estry jak ester etylowy kwasu octowego; ketony np. aceton i nitryle np. acetonitryl.

W celu przyspieszenia reakcji dodaje się korzystnie niewielkie ilości amin, np. dwuetylo-, trójmetyloaminę lub dwumetyloanilinę. Temperatury reakcji mogą zmieniać się w szerokich granicach, wynoszących 0—150°C, korzystnie 20—100°C.

Przy prowadzeniu reakcji stosuje się na ogół równomolowe ilości substancji wyjściowych. Dalejsza obróbka odbywa się znanym sposobem, np.

przez odparowanie rozpuszczalnika pod próżnią lub odsączenie końcowego produktu. Karbaminiany oksymów są na ogół stałymi dobrze krystalizującymi substancjami.

Reakcję oksymu z chlorkiem kwasu karbaminowego objaśnia schemat 2.

Chlorkami kwasu karbaminowego, które mogą być stosowane jako składniki reakcji są np. chlorki kwasów metylo-, dwumetylo-, etylo-, propylokarbaminowego. Reakcję prowadzi się korzystnie w obecności wyżej podanych organicznych rozpuszczalników. Do wiązania wydzielającego się kwasu solnego stosuje się znane środki wiążące kwasy, korzystnie wodorotlenki alkaliczne i węglany alkaliczne, jak wodorotlenek sodu i węglan potasu; trójalkiloaminy jak trójetyloamina; dwualkiloaniliny jak dwumetyloanilina i pirydyna.

Reakcję można prowadzić w tych samych granicach temperatur jak wyżej podane. Przy prowadzeniu reakcji stosuje się około równomolowe ilości substancji wyjściowych. Dalsza obróbka mieszaniny reakcyjnej odbywa się znanym sposobem.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku wykazują przy małej toksyczności dla roślin i zwierząt ciepłokrwistych silne działanie owadobójcze i roztoczobójcze. Działanie następuje szybko i utrzymuje się długo. Związki te mogą być stosowane z dobrym wynikiem do zwalczania szkodliwych owadów o narządzie głębowym typu gryzącego lub ssącego, jak również roztoczy (Acarina).

Do owadów o narządzie głębowym typu ssącego należą głównie mszyce, jak mszyca brzoskwińowa (*Myzus persicae*), czarna mszyca fasolowa (*Doralis fabae*), czerwcowate jak *Aspidiotus hederæ*, *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus maritimus*; Thysanoptera jak *Heroinothrips femoralis*; pluskwiaki jak płaszczyniec buraczany (*Piesma quadrata*) i pluskwa domowa (*Cimex lectularius*). Do owadów o narządzie głębowym typu gryzącego zalicza się głównie gąsienice motyli jak *Plutella maculipennis*, *Lymantria dispar*; chrząszcze jak wołek zbożowy (*Sitophilus granarius*), stonka ziemniaczana (*Leptinotarsa decemlineata*), jak również rodzaje żyjące w glebie jak drutowce (*Agriotes* sp) i pędraki chrabąszcza (*Melolontha melolontha*), karaluchy jak karaluch niemiecki (*Blattella germanica*); Orthoptera jak świerszcz domowy (*Gryllus domesticus*); Termity jak *Reticulitermes*; Hymenoptera jak mrówki. Diptera (dwuskrzydłe) obejmują w szczególności krótkoczułki jak wywilżyna karłowata (*Drosophila melanogaster*), owocanka południówka (*Ceratitis capitata*), mucha domowa (*Musca domestica*) i długoczułki jak komar (*Aedes aegypti*).

Z roztoczy wymienia się przedziorkowce (Tetranychidae) np. przedziorek chmielowiec (*Tetranychus urticae*), przedziorek owocowiec (*Poratetranychus pilosus*), szpecielowate, np. szpeciel porzeczkowy (*Eriophyes ribis*); Tarsonemidy jak *Tarsonemus pallidus*, jak również kleszcze.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku wykazują zwłaszcza silne działanie układowe (ogólne) i mogą być stosowane np. do opryskiwania gleby. Można je stosować w postaci preparatów takich, jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty, granulaty. Wytwarza się je znanym sposobem

np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub stałymi nośnikami ewentualnie przy zastosowaniu powierzchniowo czynnych środków, a więc emulgatorów i/lub dyspergatorów. W przypadku stosowania wody jako środka rozcieńczającego mogą być stosowane organiczne rozpuszczalniki jako rozpuszczalniki pomocnicze.

Jako ciekłe rozpuszczalniki brane są głównie pod uwagę związki aromatyczne, jak ksylen, benzen; chlorowane związki aromatyczne, jak chlorobenzeny; parafiny jak frakcje ropy naftowej; alkohole jak metanol i butanol; silnie polarne rozpuszczalniki jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, jak również woda; jako stałe substancje nośnikowe, stosuje się naturalne mączki mineralne, takie jak kaoliny, gliny, talk, kreda i syntetyczne mączki mineralne, takie jak silnie zdyspergowany kwas krzemowy i krzemiany; jako środki emulgujące niejonotwórcze i anionowe stosuje się emulgatory, takie jak estry polioksyetylenowe kwasów tłuszczowych, etery polioksyetylenowe alkoholi tłuszczowych, np. eter alkiloarylopoliglikolowy, jako środki dyspergujące stosuje się np. liginę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę.

Substancje wytworzone sposobem według wynalazku mogą występować w preparatach w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi. Preparaty zawierają ogólnie 0,1—95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5—90% wagowych.

Stężenia substancji czynnych przy stosowaniu mogą zmieniać się w szerokich granicach. Ogólnie stosuje się stężenia substancji czynnych 0,00001 — 20%, korzystnie 0,01 — 5%.

Przykład I. Próba z *Plutella*. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu. Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu wytworzenia preparatu substancji czynnej zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, który zawiera podaną ilość emulgatora i rozcieńczono koncentrat wodą do pożądanego stężenia. Preparatem substancji czynnej spryskano liście kapusty (*Brassica oleracea*) do wystąpienia orosienia i obsadzono gąsienicami taniśnią krzyżowiaczką (*Plutella maculipennis*).

Po określonym czasie oznaczono stopień śmiertelności. Przy czym 100% oznacza, że wszystkie gąsienice zostały zniszczone, a 0% oznacza, że żadna z gąsienic nie została zniszczona. Substancje czynne, ich stężenia, czasy próby i uzyskane rezultaty są podane w tablicy 1.

Przykład II. Próba z *Myzus* (działanie kontaktowe). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu. Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego. W celu wytworzenia skutecznego preparatu substancji czynnej zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością emulgatora po czym koncentrat rozcieńczono wodą do pożądanego stężenia.

Preparatem substancji czynnej opryskano do orosienia kapustę (*Brassica oleracea*) silnie zaatakowaną przez mszycę brzoskwińową (*Myzus persicae*). Po określonym czasie oznaczono stopień

5
Tablica 1

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po 3 dniach
Związek o wzorze 4 (znany)	0,2 0,02	90 0
Związek o wzorze 5	0,2 0,02	100 100
Związek o wzorze 6	0,2 0,02	100 70
Związek o wzorze 7	0,2 0,02	100 30

śmiertelności w %. Przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zniszczone, 0% oznacza, że żadna mszyca nie została zniszczona.

Substancje czynne, ich stężenia, czasy prób i otrzymane wyniki są podane w tablicy 2.

Tablica 2

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po 24 godz.
Związek o wzorze 8 (znany)	0,2 0,02	98 20
Związek o wzorze 5	0,2 0,02 0,002	100 100 95
Związek o wzorze 6	0,2 0,02	100 98
Związek o wzorze 7	0,2 0,02	100 40

Przykład III. Próba z *Rhopalosiphum* (działanie układowe). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu. Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego. W celu wytworzenia skutecznego preparatu substancji czynnej zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, który zawiera podaną ilość emulgatora i rozcieńczono koncentrat wodą do pożądanego stężenia.

Preparatem substancji czynnej polano pędy owsa (*Avena sativa*) silnie zaatakowane przez mszycę czeremchowo-owocową (*Rhopalosiphum padi*), tak że preparat trafił do gleby bez zwilżania liści owsa. Substancja czynna została pobrana przez owies z gleby i przeniesiona do zaatakowanych liści. Po określonym czasie ustalono stopień śmiertelności w %. Przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zniszczone, 0% oznacza, że żadna mszyca nie została zniszczona.

Substancje czynne, ich stężenia, czasy prób i uzyskane wyniki są podane w tablicy 3.

Przykład IV. Próba z *Tetranychus*. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu. Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego. W celu wytworzenia skutecznego preparatu zmieszano 1 część wagową substancji czyn-

6
Tablica 3

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po 2 dniach
Związek o wzorze 9 (znany)	0,2	20
Związek o wzorze 6	0,2 0,02	100 100
Związek o wzorze 6	0,2 0,02	100 100
Związek o wzorze 7	0,2 0,02	100 100
Związek o wzorze 10	0,2 0,02	100 50

nej z podaną ilością rozpuszczalnika, który zawiera podaną ilość emulgatora. Koncentrat rozcieńczono wodą do pożądanego stężenia.

Preparatem substancji czynnej opryskano do orosienia fasolę (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości około 10–30 cm. Fasola była silnie zaatakowana przez przędziorka chmielowca (*Tetranychus telarius*) we wszystkich stadiach rozwojowych. Po określonym czasie ustalono skuteczność preparatu substancji czynnej przez policzenie martwych zwierząt.

Otrzymany stopień śmiertelności podano w %. 100% oznacza, że przędziorek chmielowiec został całkowicie zniszczony. 0% oznacza, że przędziorek chmielowiec nie uległ zniszczeniu. Substancje czynne, ich stężenia, czasy prób oraz otrzymane wyniki są podane w tablicy 4.

Tablica 4

Substancje czynne	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po 2 dniach
Związek o wzorze 8 (znany)	0,2	0
Związek o wzorze 5	0,2	100
Związek o wzorze 7	0,2 0,02	80 40
Związek o wzorze 10	0,2	99

Przykład V. Próba z *Laphygma*. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu. Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego. W celu wytworzenia skutecznego preparatu substancji czynnej zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, który zawiera podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńczono wodą do pożądanego stężenia. Preparatem substancji czynnej opryskano liście bawełny do orosienia i obsadzono gąsienicami sówkówki (*Laphygma exigua*).

Po określonym czasie ustalono stopień śmiertelności w %. Przy czym 10% oznacza, że wszystkie gąsienice zostały zniszczone, a 0% oznacza, że żad-

na gąsienica nie została zabita. Substancje czynne, ich stężenia, czasy prób oraz uzyskane wyniki są podane w tablicy 5.

Tablica 5

Substancje czynne	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po 3 dniach
Związek o wzorze 11 (znany)	0,1	10
Związek o wzorze 10	0,1	100
	0,02	100
	0,04	100
	0,0008	60
Związek o wzorze 5	0,1	100
	0,02	100
	0,04	100
	0,0008	40
Związek o wzorze 12	0,1	100
	0,02	70

Przytoczone niżej przykłady objaśniają bliżej korzystny sposób wytwarzania karbaminianów oksymów, stanowiących składnik biologicznie czynny środków według wynalazku.

Przykład VI. 11,9 g alfa-etylmerkapt-acetaldoksymu rozpuszczono w około 150 ml benzenu. Następnie dodano roztwór 6 g izocyjanianu metylu i ogrzewano, po dodaniu 2-3 kropli trójetyloaminy, w ciągu 1½ godziny do wrzenia, po czym klarowny roztwór odparowano pod próżnią. Stałą pozostałość przekrystalizowano z układu octan etylu/benzyna pralnicza. Otrzymano karbaminian o wzorze 13 w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 58°C. Wydajność 14 g.

Przykład VII. Tak jak podano w przykładzie VI, ogrzano do wrzenia w benzenie w ciągu 1½ godziny 11,9 g alfaetylmerkapt-acetaldoksymu z 7,1 g izocyjanianu etylu i 2 kroplami trójetyloaminy. Po odparowaniu klarownego roztworu otrzymano krystaliczny karbaminian o wzorze 14, który po przekrystalizowaniu z benzyny pralniczej ma temperaturę topnienia 68°C. Wydajność około 85—90% wydajności teoretycznej.

Przykład VIII. Do 74 g alfa-butymerkapt-acetaldoksymu w około 500 ml benzenu dodano 30 g izocyjanianu metylu i kilka kropli trójetyloaminy. Mieszaninę ogrzewano 1—1½ godziny do wrzenia. Następnie odparowano pod próżnią i pozostałość przekrystalizowano z benzyny pralniczej. Otrzymano około 80 g karbaminianu o wzorze 15 w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 73°C.

Przykład IX. Analogicznie jak opisano w przykładach VI—VIII, poddano reakcji 13 g 2-do-

decylmerkapt-acetaldoksymu w 150 ml benzenu z 3 g izocyjanianu metylu i 2 kroplami trójetyloaminy. Dalsza obróbka przebiegała jak opisano, przy czym otrzymano 13 g karbaminianu o wzorze 16 w postaci bezbarwnych kryształów, który po przekrystalizowaniu z octanu etylu ma temperaturę topnienia 61°C.

Przykład X. Poddano reakcji alfa-fenylmerkapt-acetaldoksymu sposobem opisanym z izocyjanianem metylu w stosunku molowym 1:1 w benzenie lub toluenie. Po przekrystalizowaniu produktu reakcji z metanolu otrzymano karbaminian o wzorze 17 jako bezbarwne kryształy topiące się przy temperaturze 121°C.

W analogiczny sposób otrzymano związek o wzorze 18 o temperaturze topnienia 68°C.

Przykład XI. Do roztworu alfa-fenylmerkapt-acetaldoksymu w 100 ml benzenu wdroplono przy mieszaniu 10,8 chloru kwasu dwumetylokarbaminowego rozpuszczonego w 50 ml benzenu.

Następnie mieszano przy temperaturze wrzenia w ciągu 2-3 godzin, odsączono na zimno i odparowano przesącz pod próżnią. Pierwotnie oleista pozostałość podestylacyjna zestaliła się. Otrzymano karbaminian o wzorze 19, który ma temperaturę topnienia 67°C.

Przykład XII. Do roztworu 23,8 g alfa-etylmerkapt-acetaldoksymu i 21,5 g chloru kwasu dwumetylokarbaminowego w 180 cm³ ksylenu dodano porcjami przy temperaturze pokojowej 8 g sproszkowanego wodorotlenku sodu. Następnie odsączono od chloru sodu a przesącz zatężono. Jako pozostałość otrzymano 37 g karbaminianu o wzorze 20, o temperaturze topnienia 75—77°C (po przekrystalizowaniu z cykloheksanu).

Analogicznie jak w przykładach VI—X otrzymano karbaminian o wzorze 21. Temperatura topnienia 75—76°C.

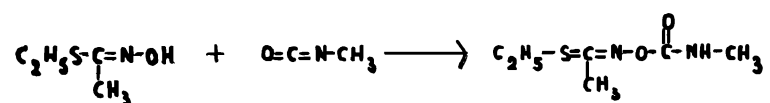
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek owadobójczy i roztoczobójczy **znamienny tym**, że jako składnik biologicznie czynny zawiera karbaminian oksymu o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alifatyczny lub aromatyczny, R₁ oznacza niższy rodnik alifatyczny, a R₂ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alifatyczny.

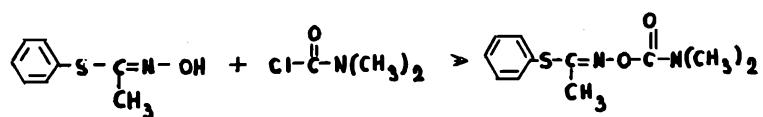
2. Środek według zastr. 1, **znamienny tym**, że zawiera karbaminian oksymu o wzorze 1, wytworzony przez reakcję oksymu o wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie z izocyjanianem o wzorze R₁ — N = C = O, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, lub z chlorem kwasu karbaminowego o wzorze 3, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie.

Dokonano jednej poprawki

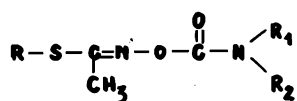




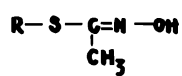
schemat 1



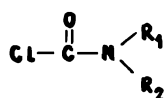
schemat 2



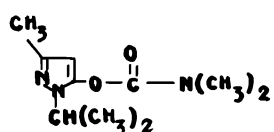
wzór 1



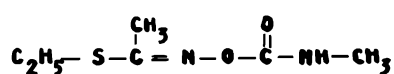
wzór 2



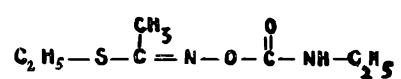
wzór 3



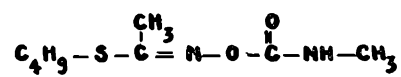
wzór 4



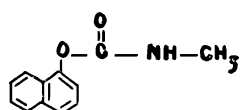
wzór 5



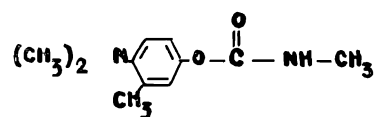
wzór 6



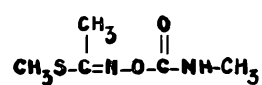
wzór 7



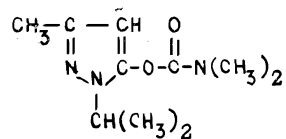
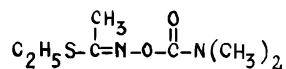
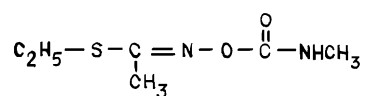
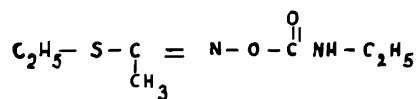
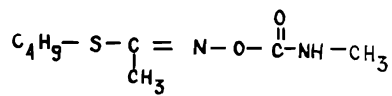
wzór 8

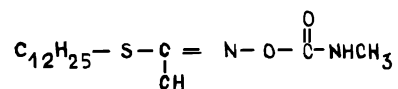
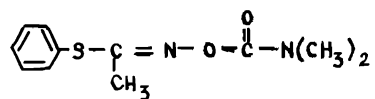
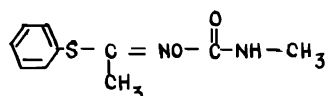
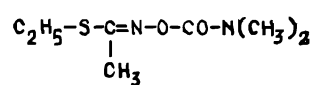
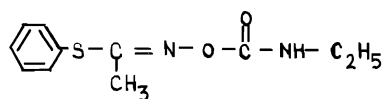
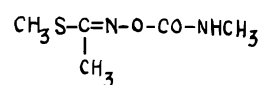


wzór 9



wzór 10

**wzór 11****wzór 12****wzór 13****wzór 14****wzór 15**

**wzór 16****wzór 19****wzór 17****wzór 20****wzór 18****wzór 21**