

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61498

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.X.1965 (P 138 821)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.XII.1970

Kl. 45 I, 9/20

MKP A 01 n, 9/20

UKD

Właściciel patentu: Ciba, Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Środek do tępienia szkodników

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do tępienia szkodników, zawierający jako substancję czynną karbaminian o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, niższy rodnik alkilowy lub niższy rodnik alkenylowy, X_1 i X_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, niższy nasycony lub nienasycony rodnik alifatyczny, chlorowiec lub grupę nitrową, R oznacza ugrupowanie o wzorze 2 usytuowane w pozycji orto lub meta do reszty karbamioksyłowej, przy czym we wzorze 2 X_3 i X_4 są jednakowe lub różne i oznaczają tlen lub siarkę, a R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają niższy rodnik alkilowy podstawiony przez niższe rodniki alifatyczne, chlorowiec, grupę nitrową lub hydroksylową lub ewentualnie podstawiony przez niższe rodniki alifatyczne, chlorowiec, grupę nitrową lub hydroksylową rodnik alkenylowy lub alkinyłowy lub R_3 i R_4 razem z całą resztą R mogą tworzyć 5—7 członowy nasycony lub nienasycony pierścień heterocykliczny, zawierający jako hereroatomy atomy siarki lub atomy tlenu i siarki.

Związki o wzorze ogólnym 1, o wyżej podanym znaczeniu podstawników wykazują działanie biologiczne, zwłaszcza owadobójcze i roztoczobójcze, jak również częściowo działają chwastobójczo, bakterioobójczo i grzybobójczo.

Nowe karbaminiany o ogólnym wzorze 1 można wytwarzać poddając reakcji fenol o wzorze 3, w którym X_1 , X_2 i R mają wyżej podane znacze-

2

nie, z pochodną kwasu węglowego i aminą o wzorze $HNR_1 R_2$, w której R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie.

Reakcję fenolu o wzorze 3 z reaktywną pochodną kwasu węglowego i aminą o wzorze $HNR_1 R_2$ można prowadzić w zasadzie w dowolnej kolejności, zależnej w niewielkim stopniu od budowy produktu końcowego, np. fenol o wzorze 3 ewentualnie w postaci soli metalu alkalicznego można poddać reakcji z fosgenem, po czym otrzymaną pochodną chlorowęglanu lub węglan poddać reakcji z aminą o wzorze $HNR_1 R_2$.

Można jednak również najpierw aminę $HNR_1 R_2$ poddać reakcji z fosgenem, a otrzymany chlorek kwasu karbaminowego lub odpowiedni izocyjanian, wytwarzany w łatwy sposób, jeśli R_1 lub R_2 oznacza wodór, poddać reakcji z fenolem o wzorze 3, jak również można uretan, korzystnie alkilouretan, stanowiący pochodną aminy o wzorze $HNR_1 R_2$ poddać reakcji przeestryfikowania z pochodną fenolu o wzorze 3.

Również możliwe jest acetalizowanie pochodnej fenolu o wzorze 3, w którym X_2 , X_1 i R mają wyżej podane znaczenie, przy czym reakcję prowadzi się za pomocą jedno lub dwuwartościowych alkoholi w obecności katalizatorów.

W przypadku stosowania alkoholi jednowartościowych otrzymuje się acetale lub tioacetale o otwartym łańcuchu, natomiast z reakcji z alkoholami dwuwartościowymi acetale cykliczne np.

przy stosowaniu 1,2-glikoli otrzymuje się pochodne dioksolonylowe, natomiast 1,3-glikole dają pochodne dioksalonylowe.

Jako katalizatory reakcji acetylacji stosuje się chlorek cynku, chlorek cyny, kwas p-toluenosulfonowy.

Niektóre fenole o wzorze 3 są opisane w literaturze, inne zaś są związkami nowymi, przy czym związki te wytwarza się w zasadzie za pomocą acetalizowania odpowiednich aldehydów, prowadzonego w obecności katalizatorów jak np. ZnCl_2 .

Przy stosowaniu optycznie czynnych alkoholi lub merkaptanów można otrzymać optycznie czynne fenole a następnie optycznie czynne karbaminiany o wzorze 1. Jeżeli podstawnik R we wzorze 1 jest cykliczny i podstawiony, wówczas istnieje możliwość występowania dalszych izomerów, przy czym karbaminian o wzorze 1 jednopodstawiony w reszcie R może występować w postaci cis i trans. W procesie wytwarzania karbaminianów otrzymuje się na ogół mieszaniny wszystkich możliwych izomerów, przy czym mieszaniny te można rozdzielić według znanych metod np. przez krystalizację.

Jako substancję czynną środka do zwalczania szkodników stosuje się jednak z reguły stereoizomeryczne mieszaniny.

Spośród alkoholi i merkaptanów odpowiednich do wytwarzania fenoli o wzorze 3 należy wymienić: metanol, etanol, propanol, izopropanol, alkohol allilowy, alkohol propargilowy, 2-metoksy-etanol, 2-metylomerkaptoetanol, 2-chloroetanol, 2-bromo-etanol, 2-hydroksyetylantol, merkaptany metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butyłowy, allilowy, chloroallilowy, dwuchloroallilowy, propargilowy, 2-metoksyetantol, 2-metylomerkaptoetantol, glikol etylenowy, rac.1,2-propandiol (+) -1,2-propandiol, (—) -1,2-propandiol, 3-fluoro-1,2-propandiol, 3-chloro-1,2-propandiol, 3-bromo-1,2-propandiol, 3-jodo-1,2-propandiol, 3-metoksy-1,2-propandiol, 3-metoksy-1,2-propandiol, 3-izopropoksy-1,2-propandiol, 3-alliloksy-1,2-propandiol, 3-metalliloksy-1,2-propandiol, 3-propargiloksy-1,2-propandiol, 3-acetoksy-1,2-propandiol, 3-metylomerkapto-1,2-propandiol, 3-chloroallilomerkapto-1,2-propandiol, gliceryna, 1,3-propandiol, 2-chloro-1,3-propandiol, 2-bromo-1,3-propandiol, 2-nitro-1,3-propandiol, (+) -1,2-butandiol, (—) -1,2-butandiol, rac. 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, mezo-2,3-butandiol, (—) -2,3-butandiol, (+) -2,3-butandiol, 1-buten-3,4-diol, 2-buten-1,4-diol, 2-hydroksymetylo-2-propen-1-ol, 2-hydroksymetylo-2-buten-1-ol, 2-metylo-1,2-propandiol, 3-chloro-2-metylo-1,2-propandiol, 3-chloro-2-chlorometylo-1,2-propandiol, 2-metylo-1,3-propandiol, 2-nitro-2-metylo-1,3-propandiol, 1,2-pentandiol, 1,3-pentandiol, 2,3-pentandiol, 2,4-pentandiol, 1-penten-3,4-diol, 2-metylo-1,2-butandiol, 2-metylo-1,3-butandiol, 2-metylo-2,3-butandiol, 2-metylo-2,4-butandiol, 2-metylo-3,4-butandiol, 2-etylo-1,3-propandiol, 1,4-dwuchloro-2-metylo-2,3-butandiol, 4-bromo-2-metylo-2,3-butandiol, 4-jodo-2-metylo-2,3-butandiol, 2,2-dwumetylo-1,3-propandiol, 2,2-dwuchlorometylo-1,3-propandiol, 2,4-heksandiol, 2-metylo-2,3-pentandiol, 3-metylo-2,4-pentandiol, 2,2-dwumetylo-3,4-butandiol, 1,5-heksadieno-3,4-diol, 1,2-etanodwutiol, 2-etanol-1-tiol, 1,2-

-propanodwutiol, 2-propanol-1-tiol, 3-chloro-2-propanol-1-tiol, 3-propanol-1-tiol, 1,3-propanodwutiol, 1,2-butanodwutiol, 2,3-butanodwutiol, 2,2-dwumetylo-1,3-propanodwutiol itd.

Aromatyczne aldehydy potrzebne do wytworzenia fenoli o wzorze 3 metodą acetalizacji lub tioacetalizacji są w większości znane, częściowo są także nowe. Otrzymuje się je w znany sposób z o- lub m-hydroksybenzaldehydów (porównaj np. Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, tom 7, część 1, Stuttgart (1954).

Jako odpowiednie aldehydy wymienia się: aldehyd salicylowy, izomeryczne aldehydy kwasu salicylowego podstawione przez grupę metylową, fluor, chlor, brom, jod, grupy metoksy, izopropoksy, alliloksy, propargiloksy, merkaptometylową, merkaptoallilową, merkaptochloroallilową, merkaptopropargilową trójfluorometylową, nitrową, niższe rodniki dwualkilowe i dwualkenylaminowe jak np. aldehydy 4-metylosalicylowy, 5-metylosalicylowy, 4-metoksylsalicylowy, 4-izopropoksy-salicylowy, 4-chlorosalicylowy, 5-chlorosalicylowy, 5-bromosalicylowy, 5-metylomerkaptosalicylowy, 4-trójfluorometylosalicylowy, 5-nitrosalicylowy, 4-dwumetyloaminosalicylowy, 3,5-dwuchloro-salicylowy, 3,5-dwubromo-salicylowy, 3,5-dwunitrosalicylowy, aldehyd 3-hydroksybenzoesowy, aldehyd 2-chloro-3-hydroksybenzoesowy, aldehyd 6-bromo-3-hydroksybenzoesowy, aldehyd 5-hydroksy-3-metylobenzoesowy itd.

Jak już wspomniano, nowe karbaminiany o wzorze 1 wykazują ciekawe właściwości zwalczania szkodników. Tak np. karbaminiany te działają bardzo silnie na muchy domowe, mszyce, gąsienice i chrząszcze, jak np. wołka zbożowego i chrząszcza kolorado. W działaniu przewyższają one znacznie znaną substancję czynną „karbaryl” (karbaminian N-metylo- α -naftyłowy).

Środek według wynalazku ze względu na szeroki zakres działania ma tę zaletę, że może służyć do zwalczania różnych szkodników roślinnych i zwierzęcych.

Środki według wynalazku nadają się nie tylko do zastosowania jako herbicydy lecz w stężeniu nie powodującym wystąpienia zjawisk fitotoksycznych, wykazują w dziedzinie ochrony roślin nadzwyczajne działanie na szkodliwe mikroorganizmy, np. grzyby, jak np. *Altenaria solani*, *Whytophthora infestans* i *Septoria apii* jak też na szkodliwe owady, roztocza, nicienie i ich jaja względnie larwy.

Poza tym środek według wynalazku można stosować ogólnie jako środek działający na mikroorganizmy np. na różne gatunki *Aspergillus*.

Do wytwarzania roztworów związków o wzorze 1 nadających się do bezpośredniego rozpylania wchodzi w rachubę np. frakcje olejów mineralnych o wysokich do średnich temperaturach wrzenia, jak olej Diesla, olej ze smoły węglowej i oleje pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz węglowodory jak alkilowane naftaleny, czterohydro-naftalen, ewentualnie z zastosowaniem mieszanin ksilenów, cykloheksanoli, ketonów, poza tym chlorowanych węglowodorów, jak trójchloroetan i czterochloroetan, trójchloroetylen lub trój- i czterochlorobenzeny. Korzystnie stosuje się rozpuszczalniki organiczne o temperaturze wrzenia powyżej 100°C.

Wodne preparaty przygotowuje się korzystnie przez dodanie wody do koncentratów emulsji, past lub dających się zwilżać proszków do rozpylania. Jako środki emulgujące lub dyspergujące można stosować środki niejonowe, np. produkty kondensacji alifatycznych alkoholi, amin lub kwasów karboksylowych z długolącuchowym rodnikiem węglowodorowym o około 10—20 atomach węgla z tlenkiem etylenu takie jak produkt kondensacji alkoholu okta-decyłowego z 25—30 molami tlenku etylenu lub technicznej oleiloaminy z 15 molami tlenku etylenu lub merkaptanu dodecyłowego z 12 molami tlenku etylenu.

Spółród anionoaktywnych środków emulgujących, które można stosować do otrzymywania roztworów insektycydów wymienia się: sól sodową estru siarkowego z alkoholem dodecyłowym, sól sodową kwasu dodecylobenzenosulfonowego, sól potasową lub trójetanolaminą kwasu olejowego lub abietynowego albo mieszaniny tych kwasów, lub sól sodową sulfokwasów naftowych. Jako kationoczynne środki dyspergujące stosować można czwartorzędowe związki amoniowe, jak bromek cetylopirydynowy lub chlorek dwuoksyetylobenzylododecyloamoniowy.

Do wytwarzania środków do rozpylania i rozsypywania można stosować jako stałe nośniki: talk, kaolin, bentonit, węglan wapnia, fosforan wapnia, jak również węgiel, mączkę korkową, mączkę drzewną i inne materiały pochodzenia roślinnego. Bardzo korzystne jest również wytwarzanie preparatów w postaci granulowanej. Do najróżniejszych postaci preparatów można w zwykły sposób wprowadzać dodatki, które polepszają ich rozdziałanie, przyczepność, odporność na opady, lub zdolność przenikania; jako takie substancje wymienia się: kwasy tłuszczowe, żywice, klej, kazeinę lub alginiany.

Środki według wynalazku można stosować samodzielnie lub razem ze znanymi środkami do zwalczania szkodników, zwłaszcza ze środkami owadobójczymi, roztoczebójczymi, nicieniobójczymi, bakteriobójczymi, grzybobójczymi, chwastobójczymi itd.

Szczególnie odpowiednie do zwalczania owadów są karbaminiany o wzorze 1, w którym $R_1 = H$, R_2 oznacza niższą resztę alkilową, np. metylową a podstawnik R znajdujący się w pozycji orto, oznacza resztę oksatolanylową, lub dwutiolanylową, przy czym X_1 i X_2 korzystnie oznaczają wodór.

Jako przykłady związków o wzorze 1 stanowiących składnik czynny środka według wynalazku można wymienić następujące: o-(4-winylo-1,3-dioksolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura wrzenia 82°/0,08 mm Hg.

o-(4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura wrzenia 148—149°
o-(5-hydroksy-1,3-dioksanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura wrzenia 130—134°

o-(4-metylo-1,3-dioksolanylo-2)-m i m'-trójfluorometylofenylo-N-metylokarbaminian, temperatura wrzenia 90°/0,7 mm Hg

o-(dwualkilomerkaptometylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, lepki olej

o-(dwupropergilomerkaptometylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, lepki olej

o-[bis-(2-hydroksyetylomerkapto)-metylo]-fenylo-N-metylokarbaminian, olej

o-(1,3-oksatolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian — temperatura topnienia 108—109°

o-(ditiolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura wrzenia 139°

o-(1,3-ditiolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 155—157°

m-(1-3-ditiolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 93—96°

o-(4-metylo-1,3-ditiolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian

o-(4-hydroksymetylo-1,3-ditiolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian.

Przykład I. Otrzymywanie środków do opylania: Jednakowe części wagowych substancji czynnej jednej z wyżej wymienionych, miesza się z taką samą ilością straconego kwasu krzemowego i dokładnie miele. Przez zmieszanie z kaolinem lub talkiem można wytworzyć środki do opylania o pożądanym stężeniu substancji aktywnej. Na ogół wytwarza się preparaty o korzystnej zawartości 1—5% substancji czynnej.

W celu wytworzenia proszku do rozpryskiwania miesza się np. następujące składniki i dokładnie miele:

50 części wagowych substancji czynnej

20 „ „ „ Hisil'u (kwasu krzemowego o wysokim stopniu adsorpcji)

25 „ „ „ Bolus'u (kaolinu)

3,3 „ „ „ produktu reakcji p-trzeciorzęd.-oktylofenolu i tlenku etylenu

1,5 „ „ „ substancji czynnej

Otrzymywanie koncentratu zdatnego do emulgowania:

Substancje czynne można stosować w roztworze wodnym uzyskiwanym przez rozcieńczenie koncentratu wytwarzanego przez zmieszanie:

20 części wagowych substancji czynnej

70 „ „ „ ksylenu

10 „ „ „ mieszaniny produktu reakcji alkilofenolu z tlenkiem etylenu i dodecylobenzenosulfonienu wapnia.

Przez rozcieńczenie wodą do pożądanego stężenia otrzymuje się emulsję nadającą się do rozpylania.

Przykład II. Działanie substancji czynnej o-(1,3-ditiolan-2-ylo)-fenylo-N-metylokarbaminian w postaci proszku do rozpylania badano na wółku zbożowym (*Leptinotarsa decemlineata*) i mszycach (*hyalopterus arundinis*) na śliwkach. Dokładne warunki doświadczenia i wyniki (śmiertelność zwierząt doświadczalnych w %) podano w tablicy.

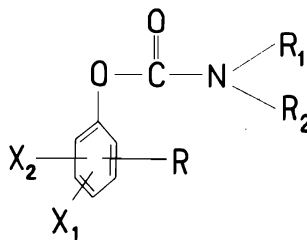
Tablica

Stężenie substancji czynnej	Leptinotarsa decemlimenta		Hyalopterus arundinis	
	larwy	chrzą- szcze		
	kontrola po upływie			
	5 dni	5 dni	2 dni	5 dni
	śmiertelność w %			
0,02 %	100	100	100	100
0,02 %	100	100	100	100
0,005 %	100	80	100	100
0,001 %	—	20	100	100
0,0003 %	—	—	100	80

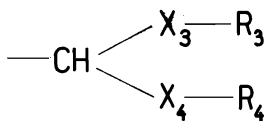
Zastrzeżenie patentowe

Środek do tępienia szkodników, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera karbaminian

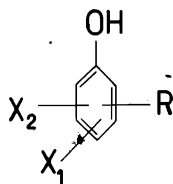
o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają wodór, niższy rodnik alkilowy, lub niższy rodnik alkenylowy, X_1 i X_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, niższy nasycony lub nienasycony rodnik alifatyczny, chlorowec lub grupę nitrową, R oznacza ugrupowanie o wzorze 2 usytuowane w pozycji orto lub meta do reszty karbamoiloksylowej, przy czym we wzorze 2 X_3 i X_4 są jednakowe lub różne i oznaczają tlen lub siarkę, a R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają niższy rodnik alkilowy podstawiony przez niższe rodniki alifatyczne, chlorowec, grupę nitrową lub hydroksylową lub ewentualnie podstawiony przez niższe rodniki alifatyczne, chlorowec, grupę nitrową lub hydroksylową rodnik alkenylowy lub alkinyłowy lub R_3 i R_4 razem z całą resztą R mogą tworzyć 5—7 członowy nasycony lub nienasycony pierścień heterocykliczny, zawierający jako heteroatomy, atomy siarki lub atomy tlenu i siarki.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3