

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

# **OPIS PATENTOWY**

**139 505**

**Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_**

**Zgłoszono:** 84 01 20 (P. 245837)

**Pierwszeństwo:** 83 01 24 Holandia

**Zgłoszenie ogłoszono:** 85 05 07

**Opis patentowy opublikowano:** 88 04 30

**Int. Cl.<sup>4</sup>** A01N 47/34  
C07C 127/22

**Twórca wynalazku** \_\_\_\_\_

**Uprawniony z patentu:** DUPHAR INTERNATIONAL RESEARCH B.V.  
Weesp (Holandia)

## **ŚRODEK SZKODNIKOBÓJCZY I SPOSÓB WYTWARZANIA NOWYCH POCHODNYCH BENZOILOMOCZNIKA**

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy i sposób wytwarzania nowych pochodnych benzoilomocznika. Środek szkodnikobójczy stosuje się zwłaszcza do zwalczania owadów i/lub roztoczy.

Znane są pochodne N-benzoilo-N'-fenylomocznika o działaniu owadobójczym. Z polskiego opisu patentowego nr 95 567 wiadomo, że szczególnie podstawniki przy grupie benzoilowej mają ważny wpływ na aktywność tych związków. Ogólnie, wysoką aktywność owadobójczą stwierdzono w pochodnych benzoilomocznika z podstawioną grupą benzoilową w położeniu 2- lub 2,6, na przykład jednym lub dwoma atomami chlorowca. Podstawniki w innym położeniu cząsteczki, takim jak pierścień N-fenylowy, mają mniejszy wpływ na aktywność owadobójczą, lecz mogą wpływać pomimo tego na ich lepsze lub gorsze zastosowanie w praktyce. Na przykład w artykule Wellinga i współpracowników w J. Agr. Food Chem. Vol. 21, nr 3, 1973, str. 348-354 przedstawiono, że podstawniki oddające elektrony przy pierścieniu N'-fenylowym, np. grupa metoksylova wpływa niekorzystnie na aktywność owadobójczą.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że nowe pochodne cykloheksyloksyfenylomocznika wykazują interesujące działanie owadobójcze, nawet jeżeli w grupie benzoilowej nie jest obecny podstawnik w położeniu 2 lub 2,6.

Jest to szczególnie przeciwieństwem zwłaszcza z punktu widzenia Wellinga i współpracowników w J. Agr. Food Chem., Vol. 21, nr 6, 1973, str. 993-998.

Chemia dotycząca pochodnych benzoilomocznika, np. N-/2-chlorobenzoilo/-N'-[4-/1-fenylocykloheksyloksy/fenylq7 mocznika, jest przedstawiona w polskim opisie patentowym nr 115 792.

Znane związki są stosunkowo mało aktywne w praktycznie dopuszczalnych dawkach.

Obecnie stwierdzono, że wysoką aktywność owadobójczą i roztoczobójczą wykazują nowe związki zawierające podstawnik w pierścieniu N-fenylowym, nawet jeżeli w położeniu 2- lub 2,6- grupy benzoilowej podstawnik jest nieobecny.

Środek owadobójczy i roztoczobójczy według wynalazku obok ciekłego lub stałego nośnika zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym  $R_1$  i  $R'_1$  są takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, grupy alkilowe o 1-4 atomach węgla lub chlorowcoalkilowe o 1-4 atomach węgla,  $R_2$  i  $R'_2$  takie same lub różne oznaczają atomy wodoru lub chloru, grupy metylowe lub trifluorometylowe, a  $R_3$ ,  $R'_3$  i  $R''_3$  są takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe o 1-6 atomach węgla lub alkenylowe o 2-6 atomach węgla, albo  $R_3$  i  $R'_3$  i/lub  $R''_3$  razem z pierścieniem cykloheksylowym, do którego są przyłączone, tworzą bi- lub policykliczną grupę hydrokarbylową o 8-14 atomach węgla.

Sposób wytwarzania nowych związków o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, według wynalazku polega na tym, że związek o ogólnym wzorze 4, w którym A oznacza grupę aminową lub izocyjanianową, a  $R_2$ ,  $R'_2$ ,  $R_3$ ,  $R'_3$  i  $R''_3$  mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 5, w którym B oznacza grupę izocyjanianową lub aminową, a  $R_1$  i  $R'_1$  mają wyżej podane znaczenie, przy czym jeżeli A oznacza grupę aminową, wówczas B oznacza grupę izocyjanianową, a jeżeli A oznacza grupę izocyjanianową, wówczas B oznacza grupę aminową.

Środek według wynalazku zawiera korzystnie jako substancję czynną związek o wzorze 3, w którym  $R_2$  i  $R'_2$  mają wyżej podane znaczenie,  $R_1$  oznacza atom chlorowca lub grupę metylową, a  $R_5$  oznacza atom wodoru lub chlorowca.

Grupa alkilowa, alkenylowa lub cykloalkilowa w położeniu orto grupy cykloheksylowej zwiększa aktywność owadobójczą.

Z tego względu korzystne pochodne benzoilomocznika obejmuje wzór 2, w którym  $R_2$  i  $R'_2$  ma wyżej podane znaczenie,  $R_4$  oznacza atom wodoru chlorowca lub grupę metylową,  $R_5$  oznacza atom wodoru lub chlorowca,  $R_6$  oznacza grupę alkilową o 1-4 at. węgla lub alkenylową o 2-4 atomach węgla, a  $R_7$  oznacza atom wodoru albo grupę alkilową lub alkenylową o 1-4 atomach albo  $R_6$  i  $R_7$  razem z pierścieniem cykloheksylowym, do którego są przyłączone tworzą grupę 2-bornylową lub adamantylową.

Z wyżej wymienionych związków, pochodna metoksylowa, a zwłaszcza N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-mentyloksyfenylo/mocznik oraz N'-/2-chlorobenzoilo/-N'-/4-mentyloksyfenylo/mocznik są szczególnie użyteczne, nie tylko ze względu na działanie owadobójcze lecz również ze względu na łatwodostępny surowiec.

Pochodne mentylenoksy mogą występować w postaci dwóch izomerów, a mianowicie postaci d i l, jak również w postaci mieszaniny tych izomerów. W razie potrzeby można rozdzielać stereoisomery metodami znanymi do tego celu. Ze względów praktycznych użycie sterycznie czystej pochodnej cykloheksanolowej jako substancji wyjściowej do wytwarzania jednego ze stereoisomerów w postaci czystej jest korzystne.

Przykładem nowych pochodnych benzoilomocznika wchodzących w zakres wynalazku są:

- /1/ N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /2/ N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-d-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /3/ N-/2-chlorobenzoilo/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /4/ N-/2-chlorobenzoilo/-N'-/4-d-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /5/ N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-l-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /6/ N-/2-chlorobenzoilo/-N'-/4-l-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /7/ N-/2-metylobenzoilo/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /8/ N-benzoilo/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /9/ N-benzoilo/-N'-/3-chloro-4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /10/ N-/2-chlorobenzoilo/-N'-/3-chloro-4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /11/ N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/3-chloro-4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /12/ N-benzoilo/-N'-/3-metylo-4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /13/ N-/2-chlorobenzoilo/-N'-/3-metylo-4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,

- /14/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/3-metylo-4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /15/ N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/4-cykloheksyloksyfenylo/mocznik,
- /16/ N-/2-metylobenzoiło/-N'-/4-cykloheksylofenylo/mocznik,
- /17/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/4-cykloheksyloksyfenylo/mocznik,
- /18/ N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/4-2-metylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /19/ N-/2-metylobenzoiło/-N'-/4-2-metylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /20/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/4-2-metylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /21/ N-benzoiło/-N'-/4-2-etylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /22/ N-benzoiło/-N'-/4-2-etylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /23/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/4-2-etylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /24/ N-benzoiło/-N'-/4-2-tert.-butylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /25/ N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/4-2-tert.-butylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /26/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/4-2-tert.butylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /27/ N-benzoiło/-N'-/4-2,6-dimetylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /28/ N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/4-2,6-dimetylocykloheksylo/fenylo/mocznik,
- /29/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/4-2,6-dimetylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /30/ N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/3-metylo-4-2-etylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /31/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/3-metylo-4-2-etylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /32/ N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/4-bornylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /33/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/4-bornylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /34/ N-benzoiło/-N'-/3-metylo-4-bornylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /35/ N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/3-metylo-4-bornylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /36/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/3-metylo-4-bornylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /37/ N-benzoiło/-N'-/3-trifluorometylo-4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /38/ N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/3-trifluorometylo-4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /39/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/3-trifluorometylo/-4-dl-metyloksyfenylo/mocznik,
- /40/ N-benzoiło/-N'-/4-2-izopropenylo-5-metylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /41/ N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/4-2-izopropenylo-5-metylocykloheksyloksyfenylo/mocznik,
- /42/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/4-2-izopropenylo-5-metylocykloheksyloksy/fenylo/mocznik,
- /43/ N-benzoiło/-N'-/4-bornylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /44/ N-benzoiło/-N'-/3-chloro-4-bornylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /45/ N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/3-chloro-4-bornylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /46/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/3-chloro-4-bornylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /47/ N-benzoiło/-N'-/4-adamantylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /48/ N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/4-adamantylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /49/ N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/4-adamantylo/-2/oksyfenylo/mocznik,
- /50/ N-/4-chlorobenzoiło/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /51/ N-/4-trifluorometylobenzoiło/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /52/ N-/3,5-dichlorobenzoiło/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /53/ N-/4-fluorobenzoiło/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /54/ N-/3,4-dichlorobenzoiło/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /55/ N-/4-bromobenzoiło/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /56/ N-/3-bromobenzoiło/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik,
- /57/ N-/2,4-difluorobenzoiło/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik.

Środki według wynalazku zawierające jako substancje czynne nowe pochodne benzoilo-mocznika stosuje się do zwalczania roztoczy i owadów w rolnictwie, sadownictwie, leśnictwie, na powierzchni wód, jak również do ochrony materiałów tekstylnych przeciw atakowi moli, mrzyków, owadów.

Substancja czynna środka według wynalazku jest także aktywna wobec roztoczy i owadów w dziedzinie weterynarii i w dziedzinie leczniczo-higienicznej dla ludzi.

Substancja czynna środka według wynalazku może być również używana do zwalczania owadów żyjących w gnojowiskach zwierząt ciepłokrwistych, takich jak krowy, świny i kury.

W tym przypadku, związki czynne mogą być podawane zwierzętom doustnie, na przykład mieszane z paszą, tak więc dostają się one do nawozu po pewnym czasie ("przez pożywienie").

Związki będące substancjami czynnymi środka według wynalazku są szczególnie aktywne przeciw larwom i jajeczkom roztoczy i owadów. Zasadniczo, omawiane związki mogą być stosowane przeciw wszystkim owadom wymienionym w Pestic. Soi. 9, 373-386 (1978).

Stwierdzono ponadto, że omawiane związki mają aktywność cytostatyczną i przeciwnowotworową, polegającą na działaniu hamującym na wzrost nowotworów. Do zastosowania w preparatach farmaceutycznych, związki czynne powinny być włączone w dopuszczalne w farmacji nośniki.

W praktycznym stosowaniu substancji czynnych środka według wynalazku przerabia się je zwykle na preparaty. W takim preparacie znajduje się substancja czynna zmieszana ze stałym nośnikiem albo rozpuszczona lub zdyspergowana w ciekłym nośniku, w zależności od potrzeby w połączeniu z substancjami pomocniczymi, na przykład emulgującymi, zwilżającymi, dyspergującymi i stabilizującymi.

Przykładami postaci środka według wynalazku są roztwory i dyspersje wodne, roztwory olejowe i dyspersje olejowe, roztwory w rozpuszczalnikach organicznych, pasty, pyliste proszki, proszki do dyspergowania, mieszające się z rozcieńczalnikami oleje, granulki, pastylki, emulsje odwracalne, preparaty aerozolowe i świece dymne.

Proszki do dyspergowania, pasty i mieszające się oleje są preparatami w postaci koncentratu, które przed lub podczas używania należy rozcieńczyć.

Emulsje odwracalne i roztwory w rozpuszczalnikach organicznych są stosowane głównie do rozpraszania w powietrzu, a mianowicie w przypadkach, kiedy duże obszary traktuje się stosunkowo małą ilością preparatu. Emulsje odwracalne przygotowuje się na krótko przed zastosowaniem lub nawet podczas rozpryskiwania w urządzeniu rozpryskowym przez emulgowanie wody w roztworze olejowym lub w dyspersji olejowej substancji czynnej. Roztwory substancji aktywnej w rozpuszczalnikach organicznych mogą być przygotowywane z dodatkiem substancji obniżającej toksyczność, na przykład tłuszcz z wełny, kwas tłuszczowy z wełny lub alkohol tłuszczowy z wełny.

Kilka postaci preparatów zostanie opisanych dokładniej w dalszej części jako przykładowe.

Preparaty granulowane wytwarza się przez rozpuszczenie na przykład substancji czynnej w rozpuszczalniku lub zdyspergowanie jej w rozcieńczalniku i impregnowanie otrzymanym roztworem/zawiesiną, ewentualnie w obecności substancji sklejającej lub wiążącej, granulowanego nośnika, na przykład porowatych granulek (takich jak pumeks i glina atapulgityowa), granulek z materiału nieporowatego (piasek lub mielony margiel), granulek organicznych (na przykład suszone fusy kawy, cięte łodygi tytoniowe i mielone kaczany kukurydzy). Preparaty granulowane mogą być również wytwarzane przez prasowanie substancji czynnej ze sproszkowanymi składnikami mineralnymi w obecności spoiw i substancji sklejających i rozdrabnianie sprasowanego produktu do wymaganego rozmiaru ziarn a następnie przesiewanie go. Preparaty granulowane mogą być wytwarzane w różny sposób przez mieszanie substancji czynnej w postaci proszku ze sproszkowanymi wypełniaczami i następnie granulowanie tej mieszaniny z dodatkiem cieczy na granulki o wymaganym rozmiarze ziarn.

Pyliste proszki otrzymuje się przez dokładne zmieszanie substancji czynnej ze sproszkowanym, obojętnym, stałym nośnikiem, na przykład talkiem.

Proszki do dyspergowania wytwarza się przez mieszanie 10-80 części wagowych stałego, obojętnego nośnika, na przykład kaolinu, dolomitu, gipsu, kredy, bentonitu, atapulgitu, koloidalnej  $\text{SiO}_2$ , albo mieszanin tych lub podobnych substancji z 10-80 częściami wagowymi substancji czynnej, 1-5 części wagowych środka dyspergującego, na przykład sulfonianów ligniny lub alkilonaftalenosulfonianów znanych jako przydatne do tych celów, korzystnie również 0,5-5 części wagowych środka zwilżającego, na przykład sulfonianów

alkoholu tłuszczowego, sulfonianów alkilowo arylowych, produktów kondensacji kwasu tłuszczowego lub związków polioksyetylenowych, i wreszcie, w miarę potrzeby, innymi dodatkami.

W celu otrzymania mieszających się olejów związek czynny rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku, który korzystnie słabo miesza się z wodą, i do otrzymanego roztworu dodaje się jeden lub kilka emulgatorów. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są przykładowo ksylen, toluen, destylaty naftowe, które są bogate w składniki aromatyczne, na przykład solwent nafta, destylowany olej smołowy i mieszaniny tych cieczy. Jako emulgatory mogą być używane, na przykład związki polioksyetylenowe i/lub sulfoniany alkilowo aryłowe. Stężenie substancji czynnej w mieszających się olejach nie jest ograniczone do wąskich granic i może zmieniać się, na przykład w zakresie 2-50% wagowych.

Poza mieszającym się z rozcieńczalnikiem olejem, należy wspomnieć jako ciekłą i wysoko stężoną pierwotną kompozycję, roztwór substancji czynnej w łatwo mieszającej się z wodą cieczy, na przykład glikolu lub eterze glikolu, do którego dodaje się środek dyspergujący i, w miarę potrzeby, substancję powierzchniowo czynną. Podczas rozcieńczania wodą na krótko przed albo podczas spryskiwania otrzymuje się wodną dyspersję substancji czynnej.

Preparaty aerozolowe środka według wynalazku otrzymuje się w zwykły sposób przez włączenie substancji czynnej, ewentualnie w rozpuszczalniku, w lotną ciecz, która pełni funkcję propelenta, na przykład mieszaninę chlorowo-fluorowych pochodnych metanu i etanu, mieszaninę niższych węglowodorów, eter metylowy lub w gazy, takie jak dwutlenek węgla, azot i tlenek azotu.

Świece dymne lub dymiące proszki, czyli preparaty, które podczas palenia mogą wytwarzać szkodnikobójczy dym, wytwarza się przez rozpuszczenie substancji czynnej w palnej mieszaninie, która może zawierać jako paliwo cukier lub drewno, korzystnie w postaci zmielonej, substancję podtrzymującą palenie, na przykład azotan amonowy lub chloran potasowy, a ponadto substancję opóźniającą spalanie, na przykład kaolin, bentonit i/lub koloidalny kwas krzemowy.

Poza wymienionymi wyżej składnikami, środek według wynalazku może również zawierać inne substancje znane jako użyteczne składniki preparatów omawianego typu.

Na przykład, do preparatów typu proszków do dyspergowania lub mieszanin, które będą granulowane, można dodawać spoiwa, np. stearynian wapniowy lub stearynian magnezowy. "Środki adhezyjne", na przykład pochodne celulozowe alkoholu poliwinylowego lub inne substancje koloidalne, takie jak kazeina, można również dodawać do preparatów środka według wynalazku, żeby polepszyć przyleganie środka szkodnikobójczego do rośliny uprawnej. Ponadto, można dodawać substancje obniżające fitotoksyczność związku czynnego, nośnika lub substancji pomocniczej, na przykład tłuszcz wełny lub alkohol tłuszczowy pochodzący z wełny.

W skład preparatu środka według wynalazku mogą wchodzić również związki szkodnikobójcze znane per se. W wyniku włączenia takich związków w skład środka poszerza się jego spektrum aktywności a ponadto może wystąpić synergizm działania.

Do stosowania w takiej kombinacji można brać pod uwagę następujące, znane związki owadobójcze, roztoczobójcze i grzybobójcze.

Związki owadobójcze, przykłady:

1. organiczne związki chloru, na przykład 3-tlenek 6,7,8,9,10,10-heksachloro-1,5,5a,6,9,9a-heksahydro-6,9-metano-2,4,3-benzo[*e*]-dioksatiepiny,
2. karbaminiany, na przykład dimetylokarbaminian 2-dimetyloamino-5,6-dimetylopirymidynylo-4 i metylokarbaminian 2-izopropoksyfenylu,
3. di/m/fosfoniany, na przykład di/m/etylofosfonian 2-chloro-2-dietylokarbamylu-1-metylowinyli, 2-metoksykarbonylo-1-metylowinyli, 2-chloro-1-/2,4-dichlorofenylo/winyli, i 2-chloro-1-/2,4,5-trichlorofenylo/winyli,

4. 0,0-di/m/etylo-fosforotioniany, na przykład 0,0-di/m/etylofosforotionian 0/S/-2-metylotioetylu, S-2-etylosulfinylo-etylu, S-2-/1-metylokarbamylotioetylu, 0-4-bromo-2, 5-di-chlorofenyłu, 0-3,5,6-trichloro-2-pirydyłu, 0-2-izopropyl-6-metylopirymidynylo-4 i 0-4-nitrofenyłu,
5. 0,0-di/m/etylo-fosforoditioniany, na przykład 0,0-di/m/etylofosforoditionian S-metylokarbamylometyłu, S-2-etylotioetylu, S-/3,4-dihydro-4-oksobenzo[q]-1,2,3-triazynylo-3-metyłu/, S-1,2-di/etoksykarbonylo/etylu, S-6-chloro-2-oksobenzoksazolin-3-metyłu i S-2,3-dihydro-5-metoksy-2-okso-1,3,4-tiadiazolilo-3-metyłu,
6. fosfoniany, na przykład 2,2,2-trichloro-1-hydroksyetylofosfonian dimetyłu,
7. naturalne i syntetyczne pirotroidy
8. aminidy, na przykład N'-/2-metylo-4-chlorofenylo/-N,N-dimetyloformamid,
9. mikrobiologiczne substancje owadobójcze, takie jak *Bacillus thuringiensis*,
10. karbamyl-oksymy, takie jak pochodna S-metylowa N-/metylo-karbamylksy/tioacetamidu i
11. inne związki benzoilomocznikowe, takie jak N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-chlorofenylo/mocznik.

Związki roztoczobójcze, przykłady:

1. organiczne związki cyny, na przykład wodorotlenek tricykloheksylocyny i tlenek di/tri-/2-metylo-2-fenylpropylo/cyny],
2. organiczne związki chlorowców, na przykład 4,4'-dibromobenzylan izopropylu, 2,2,2-trichloro-1,1-di/4-chlorofenylo/etanol i 2,4,5,4'-tetrachlorodifenylsulfon,
3. syntetyczne pirotroidy i ponadto: benzoesan 3-chloro- $\alpha$ -etoksyimino-2,6-dimetoksybenzylu i metylofosforotionian 0,0-dimetylo S-metylokarbamylu.

Związki grzybobójcze, przykłady:

1. organiczne związki cyny, na przykład wodorotlenek trifenylocyny i octan trifenylocyny,
2. alkilenowe bisditiokarbaminiany, na przykład etylenobisditiokarbaminian cynku i etylenobisditiokarbaminian magnezu,
3. 1-acylo- lub 1-karbamyl-N-benzimidazolo /-2/ karbaminiany i 1,2-bis/3-alkoksykarbonylo-2-tioureido/benzen a ponadto: 2,4-dinitro-6-/2-oktylofenylokrotonian/, 1-[bis/dimetyloamino/fosforylo]-3-fenyl-5-amino-1,2,4-triazol, N-trichlorometyloftalimid, N-trichlorometyloitetrahydroftalimid, N-/1,1,2,2-tetrachloroetylotio/-tetrahydroftalimid, N-dichlorofluorometylo-tio-N-fenyl-N,N'-dimetylosulfamid, tetrachloroizoftalonitryl, 2-/4'-tiazolilo/-benzimidazol, 5-butylo-2-etyloamino-6-metylopirymidynylo-4-dimetylosulfamid, 1-/4-chlorofenoksy/-3,3-dimetylo-1/1,2,4-triazolilo-1/-2-butanonian,  $\alpha$ -/2-chlorofenylo/- $\alpha$ -/4-chlorofenylo/-5-pirydiminylometanol, 1-/izopropylkarbamyl-3-/3,5-dichlorofenylo/, hydantoina, N-/1,1,2,2-tetrachloroetylotio/-4-cykloheksano-1,2-karboksimidyna, N-trichlorometylomerkapto-4-cykloheksano-1,2-dikarboksimidyna i N-tridecylo-2,6-dimetylo-morfolina.

Dawki środków szkodnikobójczych według wynalazku do celów praktycznych zależą oczywiście od różnych czynników, na przykład powierzchni stosowania, wybranej substancji czynnej, postaci środka, charakteru i zakresu infekcji oraz warunków pogodowych.

W zasadzie pożądane wyniki osiąga się stosując dawki odpowiadające 1-5000 g substancji czynnej na hektar.

Przez powyższe określenie "przez pożywienie" oznacza, że substancję czynną miesza się z pożywieniem w ilości, która jest skuteczna do stosowania owadobójczego.

Jak wspomniano powyżej, sposób wytwarzania nowych pochodnych benzoilomocznika o wzorze 1 według wynalazku polega na reakcji związku o ogólnym wzorze 4 ze związkiem o ogólnym wzorze 5, w których to wzorach wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Powyższą reakcję prowadzi się korzystnie w obecności organicznego rozpuszczalnika, np. węglowodoru aromatycznego, halogenku alkilu, cyklicznego lub nie-cyklicznego eteru dialkylowego lub acetonitrylu, w temperaturze od około 0°C do temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika.

Jakkolwiek wyżej wymieniony sposób wytwarzania jest najbardziej korzystny, to nowe związki można otrzymać innymi analogicznymi metodami, np. jak przedstawiono w wyżej wymienionym polskim opisie patentowym nr 95 567, albo metodami przedstawionymi w opisach patentowych Stanów Zjedn. Ameryki nr 4 133 956 i 4 355 178.

Poniższe przykłady opisują bardziej szczegółowo przedmiot wynalazku.

**P r z y k ł a d I.** Wytwarzanie N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik (związek nr 1)

Do roztworu 2,47 g 4-dl-mentyloksyaniliny w mieszaninie 15 ml eteru dietylowego i 15 ml eteru naftowego (60-80) podczas mieszania w temperaturze pokojowej dodaje się 1,9 g 2,6-difluorobenzoiloizocyjanianu. Po dodaniu 35 ml eteru naftowego (60-80) mieszanie kontynuuje się przez dalszą godzinę, po czym wytworzony osad odsąca się, przeemywa eterem naftowym i suszy. Otrzymuje się 4,1 g żądanego produktu o temperaturze topnienia 189-190°C.

Wyjściową anilinę otrzymuje się z odpowiadającej pochodnej nitrowej na drodze redukcji wodorem pod wpływem niklu Raney'a jako katalizatora. Jako rozpuszczalnik w reakcji tej stosuje się octan etylu.

Na drodze reakcji dl-mentolu z 1-fluoro-4-nitrobenzenu w tert.-butanolu jako rozpuszczalniku i w obecności tert.-butanolanu potasu otrzymuje się 1-nitro-4-dl-mentyloksybenzen.

W sposób analogiczny, stosując do wytwarzania mocznika jako rozpuszczalnik w razie potrzeby acetonitryl zamiast eteru dietylowego, otrzymuje się związki przedstawione w tablicy 1 i 1a. Numery związków odpowiadają numerom użytym uprzednio w opisie.

T a b l i c a 1

| Związek nr | Temperatura topnienia | Związek nr | Temperatura topnienia |
|------------|-----------------------|------------|-----------------------|
| 2          | 192-194°C             | 26         | 205-208°C             |
| 3          | 129-132°C             | 27         | 158-166°C             |
| 4          | 152-154°C             | 28         | 148-160°C             |
| 5          | 186-188°C             | 29         | 155-175°C             |
| 6          | 155-157°C             | 30         | 148-163°C             |
| 7          | 154-156°C             | 31         | 181-189°C             |
| 8          | 199-201°C             | 32         | 179-182°C             |
| 9          | 176-182°C             | 33         | 216-217°C             |
| 10         | 183-186°C             | 34         | 189-190°C             |
| 11         | 165-171°C             | 35         | 186-190°C             |
| 12         | 189-193°C             | 36         | 183-185°C             |
| 13         | 175-177°C             | 37         | 158-160°C             |
| 14         | 201-204°C             | 38         | 139-143°C             |
| 15         | 189-193°C             | 39         | 181-185°C             |
| 16         | 166-169°C             | 40         | 182-187°C             |
| 17         | 184-189°C             | 41         | 164-170°C             |

| 1  | 2           | 3  | 4           |
|----|-------------|----|-------------|
| 18 | 176-180°C   | 42 | 188-192°C   |
| 19 | 153-156°C   | 43 | 190-192°C   |
| 20 | 171-172,5°C | 44 | 185-188°C   |
| 21 | 132-136°C   | 45 | 218-220°C   |
| 22 | 142-146°C   | 46 | 205-207°C   |
| 23 | 160-163°C   | 47 | 214-214,5°C |
| 24 | 184-188°C   | 48 | 214-215,5°C |
| 25 | 187-189°C   | 49 | 220-222°C   |

T a b l i c a 1a

| Związek nr | Nazwa                                                                   | Temperatura topnienia |
|------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 58         | N-/2-chlorobenzoylo/-N'-/3,5-dichloro-4-1-mentyloksyfenylo/mocznik      | 196-202°C             |
| 59         | N-/2,6-difluorobenzoylo/-N'-/3,5-dichloro-4-1-mentyloksyfenylo/mocznik  | 182-183°C             |
| 60         | N-/2-chlorobenzoylo/-N'-/3,5-dichloro-4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik     | 201-205°C             |
| 61         | N-/2,6-difluorobenzoylo/-N'-/3,5-dichloro-4-dl-mentyloksyfenylo/mocznik | 179-183°C             |
| 62         | N-benzoylo-N'-/4-izomentyloksyfenylo/mocznik                            | 174-175°C             |
| 63         | N-/2-chlorobenzoylo/-N'-/4-izomentyloksyfenylo/mocznik                  | 146-147°C             |
| 64         | N-/2,6-difluorobenzoylo/-N'-/4-izomentyloksyfenylo/mocznik              | 146-147°C             |
| 65         | N-benzoylo-N'-/4-neomentyloksyfenylo/mocznik                            | 206-207°C             |
| 66         | N-/2-chlorobenzoylo/-N'-/4-neomentyloksyfenylo/mocznik                  | 194-195°C             |
| 67         | N-/2,6-difluorobenzoylo/-N'-/4-neomentyloksyfenylo/mocznik              | 215-216°C             |
| 68         | N-/2-chlorobenzoylo/-N'-/4-dl-izopinokamfenoksyfenylo/mocznik           | 192-193°C             |
| 69         | N-/2,6-difluorobenzoylo/-N'-/4-dl-izopinokamfenoksyfenylo/mocznik       | 184-185°C             |
| 70         | N-benzoylo-N'-/4-adamantylo/-1/oksyfenylo/mocznik                       | 239-241°C             |
| 71         | N-/2-chlorobenzoylo/-N'-/4-adamantylo/-1/oksyfenylo/mocznik             | 233-234°C             |
| 72         | N-/2,6-difluorobenzoylo/-N'-/4-adamantylo/-1/oksyfenylo/mocznik         | 233-234°C             |

P r z y k ł a d II. Wytwarzanie N-/4-fluorobenzoylo/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/-mocznika (związek nr 53).

Do roztworu 1,4 g 4-fluorobenzamidu w 30 ml ksyleny dodaje się 2,75 g 4-dl-mentyloksyfenyloizocyjanianu. Mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, w czasie 4 h. Po ochłodzeniu wytworzony osad odsącza się, przemywa eterem dietylowym i suszy. Otrzymuje się 2,9 gżądanego produktu o temperaturze wrzenia 203-204°C.

Wyjściowy izocyjanian otrzymuje się z 4-dl-mentyloksyaniliny (jak opisano w przykładzie I) na drodze reakcji z fosgenem we wrzącym toluenie z oczyszczaniem przez destylację.

W sposób analogiczny otrzymuje się inne związki przedstawione w tabelicy 2. Numery związków podane w tabelicy odpowiadają numerom podanym wyżej w opisie.

T a b l i c a 2

| Związek nr | Temperatura topnienia | Związek nr | Temperatura topnienia |
|------------|-----------------------|------------|-----------------------|
| 50         | 223-224°C             | 55         | 218-222°C             |
| 51         | 221-222°C             | 56         | 187-188°C             |
| 52         | 138-145°C             | 57         | 166-167°C             |
| 54         | 196-199°C             |            |                       |

**P r z y k ł a d III (a).** Wytwarzanie roztworu substancji czynnej, a mianowicie N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-dl-mentyloksyfenylo/mocznika w cieczy mieszającej się z wodą ("ciecz").

W mieszaninie 10 ml izofronu oraz około 70 ml dimetyloformamidu rozpuszcza się 10 g substancji czynnej. Następnie, dodaje się 10 g eteru rycynowego glikolu polioksyetylenowego, jako emulgatora.

W sposób analogiczny z innych substancji czynnych wytwarza się 10% lub 20% "ciecz".

W sposób analogiczny otrzymuje się "ciecz" w N-metylopirolidonie, dimetyloformamidzie oraz mieszaninie N-metylopirolidonu i izofronu jako rozpuszczalnikach.

(b) Wytwarzanie roztworu substancji czynnej w rozpuszczalniku organicznym.

W 1000 ml acetonu w obecności 1,6 g nonylofenolopolioksyetylenu rozpuszcza się w 200 mg substancji czynnej. Następnie wlewa do wody i roztwór ten może być stosowany jako ciecz do opryskiwania.

(c) Wytwarzanie koncentratu substancji czynnej zdolnego do tworzenia emulsji.

W mieszaninie 15 ml izofronu i 70 ml ksylenu rozpuszcza się 10 g substancji czynnej i dodaje 5 g mieszaniny estru sorbitanu polioksyetylenowego i alkilobenzenosulfonianu.

(d) Wytwarzanie proszku substancji czynnej (W.P.) zdolnego do tworzenia emulsji.

Z 68 g kaolinu miesza się 25 g substancji czynnej w obecności 2 g butylonaftalenosulfonianu sodu i 5 g ligninosulfonianu.

(e) Wytwarzanie koncentratu (płynnego) zawiesiny substancji czynnej.

Mieszaninę 10 g substancji czynnej 2 g ligninosulfonianu i 0,8 g alkilosulfonianu sodu dopełnia się wodą do objętości 100 ml.

(f) Wytwarzanie granulek substancji czynnej.

Substancję czynną w ilości 7,5 g miesza się z 5 g żużlu siarczynowego i 87,5 g rozdrobnionego dolomitu, po czym wytworzoną mieszaninę poddaje się granulowaniu.

**P r z y k ł a d IV.** Łódź rośliny brukselki o wysokości około 15 cm opryskuje się środkiem otrzymanym według wynikładu III b w różnych stężeniach, przy czym do środka dodaje się około 250 mg alkilowanego fenolopolioksyetylenu (Citowett) na litr. Po osuszeniu rośliny umieszcza się w cylindrach z pleksiglasu, po czym infekuje 5 larwami (gąsienica motyla bielinka) w trzecim stadium larwalnym (L3). Następnie cylindry pokrywa się gazą i przechowuje w przemiennym cyklu światła i zmroku, przy czym cykl światła wynosi 16 h w temperaturze  $T 24^{\circ}\text{C}$  przy wilgotności względnej (RH) 70%, natomiast cykl zmroku trwa 8 h w temperaturze  $19^{\circ}\text{C}$ , przy wilgotności względnej 80-90%. Po 5 dniach oceniano śmiertelność larw w procentach. Każde badanie prowadzono w trzech powtórzeniach.

Przeciętne wyniki badań zestawiono w tablicy 3. Znaczenie symboli użytych w tablicy jest następujące:

- + = 90 - 100% śmiertelność  
 ± = 50 - 90% śmiertelność  
 - = <50% śmiertelności

Dla porównania użyto w badaniach N-/2-chlorobenzoilo/-N'-4-/1-fenylocykloheksyloksy/fenylomocznik ("znany").

T a b l i c a 3

| Związek<br>nr | Działanie owadobójcze przeciw larwom (L3) Pieris brassicae |     |    |    |   |   |     |     |      |
|---------------|------------------------------------------------------------|-----|----|----|---|---|-----|-----|------|
|               | Stężenie substancji czynnej w mg na litr                   |     |    |    |   |   |     |     |      |
|               | 300                                                        | 100 | 30 | 10 | 3 | 1 | 0,3 | 0,1 | 0,03 |
| 1             | 2                                                          | 3   | 4  | 5  | 6 | 7 | 8   | 9   | 10   |
| /1/           | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | +   | -    |
| /2/           | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | +   | -    |
| /3/           | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | +   | -    |
| /4/           | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | +   | -    |
| /5/           | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | +   | -    |
| /6/           | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | +   | -    |
| /7/           | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | +   | -    |
| /8/           | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | -   |      |
| /9/           | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | -   |     |      |
| /10/          | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | -   |      |
| /11/          | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | -   |      |
| /12/          | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | ±   | -   |      |
| /13/          | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | -   |      |
| /14/          | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | ±   | -    |
| /15/          | +                                                          | +   | +  | +  | ± | - |     |     |      |
| /16/          | +                                                          | +   | +  | +  | ± | - |     |     |      |
| /17/          | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | +   | -    |
| /18/          | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | ±   | -   |      |
| /19/          | +                                                          | +   | +  | +  | + | ± | -   |     |      |
| /20/          | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | ±   | -    |
| /21/          | +                                                          | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |
| /22/          | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | ±   | -    |
| /23/          | +                                                          | +   | +  | +  | + | + | +   | +   | ±    |
| /24/          | +                                                          | +   | +  | +  | - |   |     |     |      |
| /25/          | +                                                          | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |
| /26/          | +                                                          | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |
| /28/          | +                                                          | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |
| /29/          | +                                                          | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |
| /30/          | +                                                          | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |
| /31/          | +                                                          | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |

| 1    | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
| /32/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |
| /33/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |
| /34/ | + | + | + | + | ± |   |   |   |    |
| /35/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |
| /36/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |
| /39/ | + | + | + | + | + | - |   |   |    |
| /41/ | + | + | + | + | + | + | + | - |    |
| /42/ | + | + | + | + | + | + | + | + | -  |
| /45/ | + | + | + | + | + | + | + | - |    |
| /46/ | + | + | + | + | + | + | + | - |    |
| /48/ | + | + | + | + | + | + | - |   |    |
| /49/ | + | + | + | + | + | + | + | ± | -  |
| /53/ | + | + | + | + | + | + | - |   |    |
| /57/ | + | + | + | + | + | + | + | ± | -  |
| /58/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |
| /59/ | + | + | + | + | + | ± | - |   |    |
| /60/ | + | + | + | + | + | + | - |   |    |
| /61/ | + | + | + | + | + | + | - |   |    |
| /63/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |
| /64/ | + | + | + | + | + | + | + | + | -  |
| /65/ | + | + | + | + | ± | - |   |   |    |
| /66/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |
| /67/ | + | + | + | + | + | + | + | - |    |
| /68/ | + | + | + | + | + | + | ± | - |    |
| /69/ | + | + | + | + | + | + | + |   |    |

"znany"                    +                    +                    -

Uwaga: W tablicach 3-6, jeżeli wyniki nie oznaczono symbolem to badania nie przeprowadzono.

Środek owadobójczy w postaci cieczy stosuje się w praktyce w ilości około 1000 litrów na hektar. Jednakże w praktyce pokrycie roślin środkiem jest mniej skuteczne niż w warunkach laboratoryjnych czy cieplarnianych, jak opisano powyżej. W praktyce dawka ta dla otrzymania tej samej skuteczności jest około 10-krotnie wyższa. W związku z tym do użycia w praktyce powyższa jakość działania owadobójczego odpowiada około 1-3000 g substancji czynnej na hektar.

P r z y k ł a d V. Larwy komara *Aedes aegypti* w ilości 20 sztuk poddaje się działaniu roztworu wodnego substancji czynnej otrzymanego według przykładu III (e) w różnych stężeniach.

Zawiesinę utrzymuje się w temperaturze 25°C w czasie 10 dni, przy czym podczas inkubacji larwy karmi się wodną zawiesiną chleba razowego i drożdży. Po 10 dniach ocenia się śmiertelność larw w procentach w stosunku do naturalnej śmiertelności. Wyniki badań zestawiono w tablicy 4. Znaczenie użytych symboli jest takie samo jak w przykładzie IV.

T a b l i c a 4  
Działanie owadobójcze przeciw larwom (L1) *Aedes aegypti*

| Związek<br>nr | Stężenie substancji czynnej w mg na litr |     |     |      |      |       |       |
|---------------|------------------------------------------|-----|-----|------|------|-------|-------|
|               | 1                                        | 0,3 | 0,1 | 0,03 | 0,01 | 0,003 | 0,001 |
| 1             | 2                                        | 3   | 4   | 5    | 6    | 7     | 8     |
| /1/           | +                                        | +   | +   | +    | +    | ±     | -     |
| /2/           | +                                        | +   | +   | +    | +    | +     | ±     |
| /3/           | +                                        | +   | +   | +    | +    | -     |       |
| /4/           | +                                        | +   | +   | +    | +    | +     | -     |
| /5/           | +                                        | +   | +   | +    | +    | +     | ±     |
| /6/           | +                                        | +   | +   | +    | +    | +     |       |
| /7/           | +                                        | +   | +   | +    | ±    | -     |       |
| /8/           | +                                        | +   | +   |      |      |       |       |
| /11/          | +                                        | +   | +   |      |      |       |       |
| /12/          | +                                        | +   | +   |      |      |       |       |
| /14/          | +                                        | +   | +   |      |      |       |       |
| /17/          | +                                        | +   | +   | +    | -    |       |       |
| /18/          | +                                        | +   | +   | -    |      |       |       |
| /19/          | +                                        | +   | -   |      |      |       |       |
| /20/          | +                                        | +   | +   | +    | ±    | ±     | -     |
| /22/          | +                                        | +   | +   |      |      |       |       |
| /23/          | +                                        | +   | +   |      |      |       |       |
| /25/          | +                                        | +   | ±   |      |      |       |       |
| /26/          | +                                        | +   | +   |      |      |       |       |
| /28/          | +                                        | +   | ±   |      |      |       |       |
| /29/          | +                                        | +   | +   |      |      |       |       |
| /30/          | +                                        | +   | +   |      |      |       |       |
| /31/          | +                                        | +   | +   |      |      |       |       |
| /33/          | +                                        | +   | -   |      |      |       |       |
| /38/          | +                                        | +   | +   | +    | -    |       |       |
| /39/          | +                                        | +   | +   | +    | +    | ±     | -     |
| /40/          | +                                        | +   | +   | +    | +    | +     | -     |
| /41/          | +                                        | +   | +   | +    | -    |       |       |
| /42/          | +                                        | +   | +   | +    | +    | ±     | -     |
| /46/          | +                                        | +   | +   | +    | -    |       |       |
| /48/          | +                                        | +   | ±   | -    |      |       |       |
| /49/          | +                                        | +   | +   | -    |      |       |       |
| /58/          | +                                        | +   | +   |      |      |       |       |
| /59/          | +                                        | +   | +   | +    | +    |       |       |

| 1    | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------|---|---|---|---|---|---|---|
| /61/ | + | + | + | + | + |   |   |
| /63/ | + | + | + |   |   |   |   |
| /64/ | + | + | + |   |   |   |   |
| /69/ | + | + | + | + | + | + | - |

Przykład VI. Wierzchołki roślin fasoli mającej cztery dobrze rozwinięte liście usuwa się, po czym rośliny opryskuje się aż do zmoczenia środkiem otrzymanym według przykładu VI (b) w różnych stężeniach, przy czym do środka dodaje się około 250 mg Cito-wett na litr. Po osuszeniu rośliny umieszcza się w cylindrach z perseksu, a następnie infekuje 5 latrwami liszki *Spodoptera littoralis* w trzecim stadium larwalnym (L3). Następnie cylindry pokrywa się gazą i przechowuje jak opisano w przykładzie IV. Po 5 dniach ocenia się śmiertelność larw i wyraża w procentach. Każde badanie prowadzono w trzech powtórzeniach. Przeciętne wyniki badań zestawiono w tablicy 5. Użyte symbole mają znaczenie podane w przykładzie IV.

T a b l i c a 5

Działanie owadobójcze przeciw larwom *Spodoptera littoralis*

| Związek<br>nr | Stężenie substancji czynnej w mg na litr |     |    |    |   |   |     |     |      |
|---------------|------------------------------------------|-----|----|----|---|---|-----|-----|------|
|               | 300                                      | 100 | 30 | 10 | 3 | 1 | 0,3 | 0,1 | 0,05 |
| 1             | 2                                        | 3   | 4  | 5  | 6 | 7 | 8   | 9   | 10   |
| /1/           | +                                        | +   | +  | +  | + | + | +   | ±   | -    |
| /2/           | +                                        | +   | +  | +  | + | ± | -   |     |      |
| /3/           | +                                        | +   | +  | +  | + | + | +   | ±   | -    |
| /4/           | +                                        | +   | +  | +  | + | + | -   |     |      |
| /5/           | +                                        | +   | +  | +  | + | + | -   |     |      |
| /7/           | +                                        | +   | +  | +  | + | + | -   |     |      |
| /8/           | +                                        | +   | +  | +  | + | + | ±   | -   |      |
| /9/           | +                                        | +   | +  | +  | ± | - |     |     |      |
| /10/          | +                                        | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |
| /11/          | +                                        | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |
| /12/          | +                                        | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |
| /13/          | +                                        | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |
| /14/          | +                                        | +   | +  | +  | + |   |     |     |      |
| /15/          | +                                        | +   | +  | ±  | - |   |     |     |      |
| /23/          | +                                        | +   | ±  | ±  | - |   |     |     |      |
| /39/          | +                                        | +   | +  | +  | + | - |     |     |      |
| /40/          | +                                        | +   | +  | ±  | - |   |     |     |      |
| /41/          | +                                        | +   | +  | +  | + | + | -   |     |      |
| /42/          | +                                        | +   | +  | +  | + | ± | -   |     |      |
| /45/          | +                                        | +   | +  | ±  | - |   |     |     |      |

| 1    | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
| /46/ | + | + | + | + | + | - |   |   |    |
| /48/ | + | + | + | ± | - |   |   |   |    |
| /50/ | + | + | + | + | + | - |   |   |    |
| /53/ | + | + | + | + | + | + | - |   |    |
| /56/ | + | + | + | ± | - |   |   |   |    |
| /57/ | + | + | + | + | + | + | + |   |    |
| /58/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |
| /59/ | + | + | + | + | - |   |   |   |    |
| /60/ | + | + | + | + | - |   |   |   |    |
| /61/ | + | + | + | + | - |   |   |   |    |
| /62/ | + | + | + | + | ± | - |   |   |    |
| /63/ | + | + | + | + | + | + | - |   |    |
| /64/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |
| /65/ | + | + | + | ± | ± |   |   |   |    |
| /66/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |
| /67/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |
| /68/ | + | + | + | ± | - |   |   |   |    |
| /69/ | + | + | + | + | + |   |   |   |    |

W praktyce powyższa jakość działania owadobójczego odpowiada około 3-300 g substancji czynnej na hektar.

**P r z y k ł a d VII.** Młode rośliny ziemniaka o wysokości 15 cm opryskuje się środkiem otrzymanym według przykładu III (b) w różnych stężeniach z dodatkiem około 250 mg Citowett na litr. Po osuszeniu, rośliny pokrywa się cylindrami z pleksiglasu. Następnie rośliny zakaża się 10 larwami motyla stonki *Leptinotarsa decemlineata* w trzecim stadium larwalnym (L3). Zakażone rośliny przechowuje się w sposób opisany w przykładzie IV. Po 5 dniach ocenia się śmiertelność larw w procentach. Badania prowadzi się w trzech powtórzeniach. Znaczenie symboli jak również związku "znanego" jest takie samo jak w przykładzie IV.

T a b l i c a 6  
Działanie owadobójcze przeciw larwom *Leptinotarsa decemlineata*

| Związek<br>nr | Stężenie substancji czynnej w mg na litr |     |    |    |   |   |     |     |
|---------------|------------------------------------------|-----|----|----|---|---|-----|-----|
|               | 300                                      | 100 | 30 | 10 | 3 | 1 | 0,3 | 0,1 |
| 1             | 2                                        | 3   | 4  | 5  | 6 | 7 | 8   | 9   |
| 1             | ±                                        | ±   | ±  | ±  | ± | ± | ±   | -   |
| 2             | +                                        | +   | +  | +  | ± | - |     |     |
| 3             | ±                                        | ±   | ±  | ±  | ± | ± | -   |     |
| 4             | +                                        | +   | +  | ±  | - |   |     |     |
| 5             | +                                        | +   | +  | ±  | - |   |     |     |

| 1       | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6       | + | + | + | ± | - |   |   |   |
| 7       | ± | ± | ± | ± | ± | - |   |   |
| 8       | + | + | + | - |   |   |   |   |
| 9       | + | + | ± |   |   |   |   |   |
| 10      | + | + | + |   |   |   |   |   |
| 11      | + | + | + |   |   |   |   |   |
| /12/    | + | + | ± |   |   |   |   |   |
| /13/    | + | + | + |   |   |   |   |   |
| /14/    | + | + | + |   |   |   |   |   |
| /17/    | + | + | + | ± | - |   |   |   |
| /18/    | ± | ± | - |   |   |   |   |   |
| /20/    | + | + | + | ± | - |   |   |   |
| /22/    | + | + | + |   |   |   |   |   |
| /23/    | + | + | + |   |   |   |   |   |
| /38/    | + | + | + | - |   |   |   |   |
| /39/    | + | + | + | - |   |   |   |   |
| /41/    | + | + | + | - |   |   |   |   |
| /45/    | + | + | + | ± | ± | - |   |   |
| /46/    | + | + | + | + | + | ± | - |   |
| /49/    | + | + | + | + | ± | - |   |   |
| /57/    | ± | ± | ± | ± | - |   |   |   |
| /58/    | + | + | + | ± | - |   |   |   |
| /59/    | + | + | + | + | + |   |   |   |
| /60/    | + | + | + | + | - |   |   |   |
| /61/    | + | + | + | + | ± | - |   |   |
| /63/    | + | + | + | + | - |   |   |   |
| /64/    | + | + | + | + | + | ± | - |   |
| /66/    | + | + | + | - |   |   |   |   |
| /67/    | + | + | + | + | - |   |   |   |
| /68/    | + | + | ± | - |   |   |   |   |
| /69/    | + | + | + | + | ± | - |   |   |
| "znany" | - |   |   |   |   |   |   |   |

W praktyce powyższą jakość działania owadobójczego otrzymuje się z użyciem odpowiadającej około 30-3000 g substancji czynnej na hektar.

P r z y k ł a d VIII. Rośliny karłowatej fasoli francuskiej (*Phaseolus vulgaris*) mającej dwa dobrze rozwinięte liście zakaża się roztoczami *Tetranychus cinnabarinus* przez umieszczenie określonej liczby dorosłych roztoczy żeńskich na roślinach. Po 2 dniach od infekcji rośliny opryskuje się aż do zmoczenia środkiem otrzymanym w przykładzie III (b)

w różnych stężeniach, przy czym do środka dodaje się ponadto około 150 mg alkiłowanego fenolopolioksyetylenu (Citowett) na litr. Po 5 dniach od opryskania usuwa się z roślin dorosłe owady. Rośliny przechowuje się w ciągu 2 tygodni w miejscu z regulowaną temperaturą (T), wilgotnością powietrza (AH) i oświetlenia, stosując cykl światła i zmroku. Cykl światła:

T około 24°C, AH około 70%. Cykl zmroku:

T około 19°C, AH około 80-90%. Redukcję populacji, tj. śmiertelność liczby larw i jaj porównywano z roślinami nie poddanymi działaniu substancji chemicznych. Badania prowadzono w trzech powtórzeniach. Podczas użycia środka zawierającego jako substancję czynną N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-dl-mentylofenylo/mocznik (związek nr 1) otrzymano znaczną redukcję populacji w porównaniu z populacją hodowaną na roślinach nie poddanych działaniu substancji chemicznych.

**P r z y k ł a d IX.** Wierzchołki roślin karłowatej fasoli francuskiej (*Phaseolus vulgaris*) mającej dwa dobrze rozwinięte liście usuwa się, a następnie rośliny opryskuje się aż do zmoczenia środkiem otrzymanym według przykładu III (a), do którego to środka dodaje się około 150 mg Citowett na litr. Środek zawierał jako substancję czynną N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-mentyloksyfenylo/mocznika (związek nr 1) w różnych stężeniach. Po osuszeniu rośliny umieszcza się w plastikowych cylindrach, po czym infekuje 5 larwami szkodnika roślin strączkowych *Epilachna varivestis* w drugim stadium larwalnym. Cylindry przykrywa się papierem i gazą, a następnie przechowuje w sposób opisany w przykładzie IV. Po 6 dniach oblicza się procent śmiertelności. Badania prowadzono w trzech powtórzeniach, przy czym większość serii badań powtarzano raz lub dwa razy. Przeciętne wyniki serii badań zestawiono w tablicy 7.

T a b l i c a 7

Działanie owadobójcze przeciw larwom (L2) *Epilachna varivestis*

| Stężenie substancji czynnej<br>w mg na litr | Procent śmiertelności |     |     |
|---------------------------------------------|-----------------------|-----|-----|
| 10                                          | 93                    | 100 |     |
| 3                                           | 100                   | 100 | 100 |
| 1                                           |                       | 100 | 100 |
| 0,3                                         |                       | 40  | 87  |
| 0,1                                         |                       |     | 0   |

Powyższe działanie owadobójcze odpowiada w praktyce dawce około 3-100 g substancji czynnej na hektar.

**P r z y k ł a d X.** Młode rośliny brukselki o wysokości około 15 cm opryskuje się środkiem otrzymanym według przykładu III (a), do którego to środka dodaje się ponad 125 mg Citowett na litr. Środek jako substancję czynną zawiera N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-mentyloksyfenylo/mocznik w różnych stężeniach. Następnie rośliny osusza się, zbiera liście i umieszcza w płytkach petriego. Następnie rośliny w każdej płytce infekuje się larwami tantnisia krzyżowiaczka *Plutella xylostella* w drugim stadium larwalnym. Płytki petriego przechowuje się w sposób opisany w przykładzie IV, każdego dnia liście zastępuje się świeżymi. Po 6 dniach określa się zakres działania substancji czynnej w odniesieniu do ilości wyjściowej larw owadów. Badania prowadzi się w trzech powtórzeniach. Przeciętne wyniki badań zanotowano w tablicy 8.

T a b l i c a 8  
Działanie owadobójcze przeciw larwom (L2) *Plutella xylostella*

| Stężenie substancji czynnej<br>w mg na litr | Procent aktywności |
|---------------------------------------------|--------------------|
| 30                                          | 100                |
| 10                                          | 100                |
| 3                                           | 83                 |
| 1                                           | 97                 |

Jakość działania owadobójczego podanego w tabelicy 8 odpowiada w warunkach praktycznych dawce około 10-300 g substancji czynnej na hektar.

P r z y k ł a d XI. W badaniach prowadzonych na wolnym powietrzu z zastosowaniem larw bielinka *Pieris brassicae* w drugim stadium larwalnym, używając N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-metyloksyfenylo/mocznika (nr 1) w środku otrzymanym według przykładu III (a), do którego dodaje się ponad 200 mg alkilowanego fenolopolioksyetyleny (Neutronix) na litr. Rośliny opryskuje się aż do zmoczenia. Po 6 dniach oceniano procentową śmiertelność. Badania prowadzono w trzech powtórzeniach. Większość serii badań powtarzano. Przeciętne wyniki w serii badań zestawiono w tabelicy 9.

T a b l i c a 9  
Działanie owadobójcze przeciw larwom (L2/L3) *Pieris brassicae*  
na wolnym powietrzu

| Stężenie w mg substancji czynnej<br>na litr | Procent śmiertelności |     |
|---------------------------------------------|-----------------------|-----|
| 3                                           | 100                   | 100 |
| 1                                           | 100                   | 88  |
| 0,3                                         | 100                   | 54  |
| 0,1                                         | 48                    | 46  |
| 0,03                                        | 8                     |     |

Jakość działania owadobójczego otrzymana w tabelicy 9 odpowiada w warunkach praktycznych dawce około 3-30 g substancji czynnej na hektar.

P r z y k ł a d XII. Badania prowadzono na wolnym powietrzu z zastosowaniem larw stonki *Leptinotarsa decemlineata* w drugim i trzecim stadium larwalnym i użyciem N-/2,6-difluorobenzoilo/-N'-/4-metyloksyfenylo/mocznika (nr 1) w środku otrzymanym według przykładu III (a). W badaniach stosowano młode rośliny ziemniaków o wysokości około 20 cm, które opryskiwano aż do zmoczenia środkiem w różnych stężeniach. Następnie rośliny zakazano 17 larwami *Leptinotarsa decemlineata* i przechowywano. Po 6 dniach obliczano procentową śmiertelność. Badania prowadzono w trzech powtórzeniach, przy czym większość serii badań powtarzano. Przeciętne wyniki badań zestawiono w tabelicy 10.

Jakość aktywności owadobójczej przedstawiona w tabelicy 10 odpowiada w warunkach praktycznych około 10-1000 g substancji czynnej na hektar.

T a b l i c a 10

Działanie owadobójcze przeciw larwom (L2/L3) *Leptinotarsa decemlineata*  
na wolnym powietrzu

| Stężenie substancji czynnej<br>w mg na litr | Procent śmiertelności |    |
|---------------------------------------------|-----------------------|----|
| 100                                         | 90                    | 95 |
| 30                                          | 83                    | 92 |
| 10                                          | 71                    | 87 |
| 3                                           | 79                    | 82 |
| 1                                           |                       | 82 |
| 0,3                                         |                       | 24 |

## Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Środek owadobójczy i roztoczobójczy, z n a m i e n n y t y m, że obok ciekłego lub stałego nośnika zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym  $R_1$  i  $R'_1$  takie same lub różne oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, grupy alkilowe o 1-4 atomach węgla lub chlorowcoalkilowe o 1-4 atomach węgla,  $R_2$  i  $R'_2$  takie same lub różne oznaczają atomy wodoru lub chloru, grupy metylowe lub trifluorometylowe, a  $R_3$ ,  $R'_3$  i  $R''_3$  takie same lub różne oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe o 1-6 atomach węgla lub alkenylowe o 2-6 atomach węgla albo  $R_3$  i  $R'_3$  i/lub  $R''_3$  razem z pierścieniem cykloheksylowym, do którego są przyłączone tworzą bi- lub policykliczną grupę hydrokarbylową o 8-14 atomach węgla.

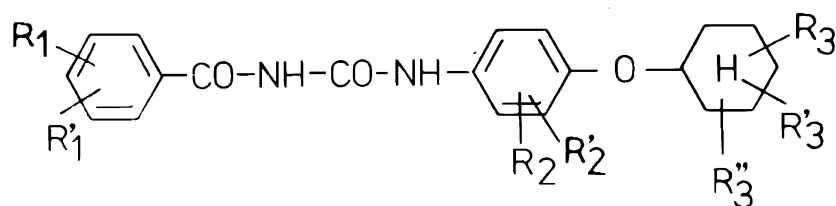
2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik czynny zawiera związek o ogólnym wzorze 2, w którym  $R_2$  i  $R'_2$  mają znaczenie podane w zastrz. 1, a  $R_4$  oznacza atom chlorowca lub grupę metylową,  $R_5$  oznacza atom wodoru lub chlorowca,  $R_6$  oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla lub alkenylową o 2-4 atomach węgla,  $R_7$  oznacza atom wodoru albo grupę alkilową o 1-4 atomach węgla lub alkenylową o 2-4 atomach węgla, albo w którym  $R_6$  i  $R_7$  razem z pierścieniem cykloheksylowym, do którego są przyłączone, tworzą grupę 2-bornylową lub 2-adamantylową.

3. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik czynny zawiera związek o wzorze 3, w którym  $R_2$  i  $R'_2$  mają znaczenie podane w zastrz. 1,  $R_4$  oznacza atom chlorowca lub grupę metylową, a  $R_5$  oznacza atom wodoru lub atom chlorowca.

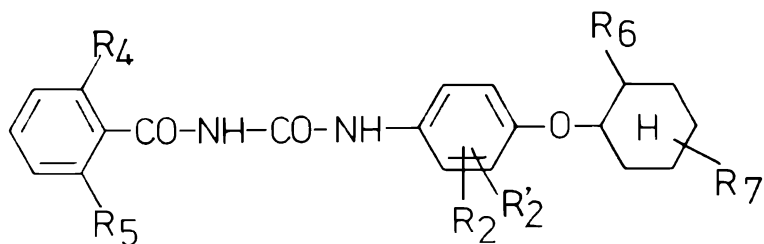
4. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik czynny zawiera N-/2,6-difluorobenzoiło/-N'-/4-mentyloksyfenylo/mocznik lub N-/2-chlorobenzoiło/-N'-/4-mentyloksyfenylo/mocznik.

5. Sposób wytwarzania nowych pochodnych benzoilomocznika o ogólnym wzorze 1, w którym  $R_1$  i  $R'_1$  takie same lub różne oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, grupy alkilowe o 1-4 atomach węgla lub chlorowcoalkilowe o 1-4 atomach węgla,  $R_2$  i  $R'_2$  takie same lub różne oznaczają atomy wodoru lub chloru, grupy metylowe lub trifluorometylowe, a  $R_3$ ,  $R'_3$  i  $R''_3$  takie same lub różne oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe o 1-6 atomach węgla lub alkenylowe o 2-6 atomach węgla, albo  $R_3$  i  $R'_3$  i/lub  $R''_3$  razem z pierścieniem cykloheksylowym, do którego są przyłączone tworzą bi- lub policykliczną grupę hydrokarbylową o 8-14 atomach węgla, z n a m i e n n y t y m, że związek o ogólnym wzorze 4, w któ-

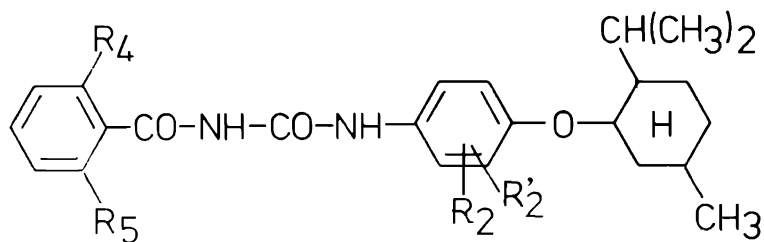
rym A oznacza grupę aminową lub izocyjanianową,  $R_2$ ,  $R'_2$ ,  $R_3$ ,  $R'_3$  i  $R''_3$  mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 5, w którym B oznacza grupę izocyjanianową lub aminową, a  $R_4$  i  $R'_4$  mają wyżej podane znaczenie, przy czym jeżeli A oznacza grupę aminową, wówczas B oznacza grupę izocyjanianową, a jeżeli A oznacza grupę izocyjanianową, wówczas B oznacza grupę aminową.



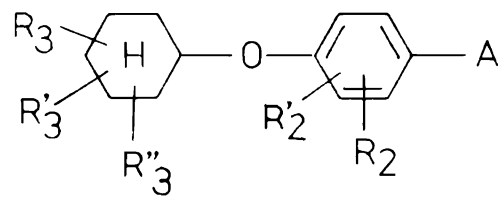
WZÓR 1



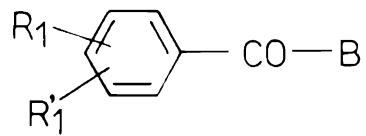
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5