



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

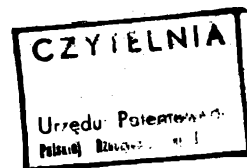
Zgłoszono: 29.09.76 (P. 192716)

Pierwszeństwo: 30.09.75 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 18.07.77

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1979

Int. Cl.² A01N 9/22
C07D 251/20



Twórca wynalazku: _____

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

Środek owadobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy zawierający nowe jednakowo 1,3-podstawione triazyno-2,4-diony jako substancję czynną.

Wiadomo, że w reakcji mocznika z estrem trójetylowym kwasu o-mrówkowego tworzy się niepodstawiony symetryczny triazyno-2,4-dion [H. Bredereck, F. Effenberger, A. Hofmann, Angew. Chemie, tom 74, strona 354 (1962)]. Sposobem tym można wytworzyć jednak tylko niepodstawione triazyno-2,4-diony.

Wiadomo również, że w reakcji odpowiednio podstawionych biuretów z estrem trójetylowym kwasu o-mrówkowego powstają 1,3-dwupodstawione symetryczne triazyno-2,4-diony (A. Piskala, J. Gut, Chemical Abstracts tom 56, 4766 b). Sposób ten ogranicza się jednak do wytwarzania 1,3-dwupodstawionych triazyno-2,4-dionów i nie ma znaczenia ogólniejszego. Można też wytworzyć 1,3,6-trójmetylotriazyno-2,4-dion przez alkilowanie 6-metylotriazyno-2,4-dionu za pomocą siarczanu dwumetylowego (G. Ostrogovich, M. Safta, Chemical Abstracts, tom 78, 84396 y). W sposobie tym trzeba najpierw wytworzyć 6-metylotriazyno-2,4-dion jako związek wyjściowy, który następnie w drugim etapie poddaje się alkilowaniu. Sposób ten nie daje zadowalającej ogólnej wydajności i ze względu na ekonomiczne nie nadaje się do przeprowadzenia.

Wiadomo też, że 1,3-dwumetylotriazyno-2,4-dion powstaje w wyniku termicznego przegrupowania

2

2,4-dwumetoksy-1,3,5-triazyny (A. Piskala, J. Gut, Chemical Abstracts, tom 62, 624 g). Wydajność tej reakcji przebiegającej w temperaturze 220°C nie jest jednak zadowalająca, gdyż powstają liczne produkty uboczne. Sposób ogranicza się do podanego związku i nie daje możliwości wytwarzania innych podstawionych triazyno-2,4-dionów. Również ten sposób nie nadaje się do ekonomicznego wytwarzania podstawionych triazyno-2,4-dionów.

10 Stwierdzono, że jednakowo 1,3-podstawione triazyno-2,4-diony o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy zawierający 2—6 atomów węgla, cykliczny rodnik alkilowy o 5—6 atomach węgla, ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony atomem chlorowca, grupą nitrową, niższym rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach węgla rodnik fenyłowy lub naftyłowy, a R¹ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, które można otrzymać przez reakcję dwusyloilowanych amidów kwasów karboksylowych o wzorze ogólnym 2, w którym R¹ ma

15 wyżej podane znaczenie, z izocyjanianami o wzorze ogólnym 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, ewentualnie w środowisku rozcieńczalnika, wykazują doskonałe właściwości owadobójcze.

Reakcja dwusyloilowanych amidów kwasów karboksylowych z izocyjanianami jest nowa i daje nowe podstawione w położeniach 1,3-jednakowymi podstawnikami triazyno-2,4-diony.

20 Nie można było przewidzieć i jest to całkowicie

niespodziewane, że w wyniku tej reakcji można otrzymać w prosty sposób i z wysoką wydajnością nowe jednakowo 1,3-podstawione triazyno-2,4-diony. W sposobie tym można stosować łatwo dostępne związki wyjściowe. Umożliwia on zarówno wytwarzanie 1,3-dwupodstawionych triazyno-2,4-dionów jak i wytwarzanie 1,3,6-trójpodstawionych triazyno-2,4-dionów. Natomiast znane sposoby wytwarzania związków tego typu umożliwiają wytwarzanie albo odpowiednich 1,3-dwupodstawionych związków lub wytwarzanie tylko 1,3,6-trójmetylopodstawionych związków.

Stwierdzono ponadto niespodziewanie, że nowe związki wykazują działanie hamujące rozwój, którego nie stwierdza się u znanych związków tego typu. Wiadomo tylko, że 1,3-dwumetylotriazyno-2,4-dion ma pewne działanie bakteriobójcze.

W przypadku stosowania bis-trójmetylosylilofornamidu i izocyjanianu fenylu, jako związków wyjściowych, przebieg reakcji można przedstawić podanym na rysunku schematem.

Budowa bis-trójmetylosylilofornamidu nie jest jeszcze dobrze poznana. Przypuszcza się, że związek ten jest w postaci N,N-bis-trójmetylosylilofornamidu.

Stosowane jako związki wyjściowe dwusylilowane amidy kwasów karboksylowych przedstawia ogólnie wzór 2. We wzorze tym R¹ oznacza korzystnie atom wodoru, rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy i izopropylowy. Szczególnie korzystnym związkiem wyjściowym o wzorze ogólnym 2 jest bis-trójmetylosylilofornamid. Związki o wzorze ogólnym 2 są znane.

Stosowane jako związki wyjściowe izocyjaniany przedstawia ogólnie wzór 3. We wzorze tym R oznacza korzystnie rodnik fenylowy, ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony atomem chloru lub rodnikiem metylowym i ewentualnie podstawiony grupą nitrową oraz rodnik naftylowy. Szczególnie korzystnymi związkami wyjściowymi o wzorze ogólnym 3 są izocyjanian fenylu, 3-chlorofenylu i 3,4-dwuchlorofenylu. Związki o wzorze ogólnym 3 są znane.

Reakcję prowadzi się korzystnie w obojętnym rozcieńczalniku organicznym. Jako rozcieńczalniki stosuje się węglowodory alifatyczne, aromatyczne oraz ewentualnie chlorowane, np. benzen, toluen, ksylen, benzen, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorobenzen oraz etery, np. eter etylowy, butylowy, dioksan, ponadto ketony, np. aceton, metyloetyloketon, etyloizopropylketon, metyloizobutyloketon oraz nityle, np. acetonityl.

Reakcję można prowadzić pod ciśnieniem normalnym. Temperatura reakcji może wahać się w szerokim zakresie. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 10—150°C, korzystnie 35—100°C.

Substancje wyjściowe wprowadza się na ogół w stosunku równomolekowym.

Nowe substancje czynne są dobrze tolerowane przez rośliny i mało toksyczne dla stałocieplnych, nadają się więc do zwalczania pasożytów zwierzęcych, zwłaszcza owadów, pajęczaków i nicieni, występujących w rolnictwie, leśnictwie, przechowalnictwie, w ochronie materiałów oraz w dziedzinie higieny. Działają one skutecznie na gatunki

podatne i uodpornione oraz na wszystkie lub niektóre stadia rozwojowe.

Do zwalczanych szkodników należą:

- z rzędu Isopoda np. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*;
- z rzędu Diplopoda np. *Blaniulus guttulatus*;
- z rzędu Chilopoda np. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*;
- z rzędu Symphyla np. *Scutigera immaculata*;
- z rzędu Thysanura np. *Lepisma saccharina*;
- z rzędu Collembola np. *Onychiurus armatus*;
- z rzędu Orthoptera np. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Grylotalpa* spp.;
- z rzędu Dermaptera np. *Forficula auricularia*;
- z rzędu Isoptera, np. *Reticulitermes* spp.;
- z rzędu Anoplura, np. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp.; *Pediculus humanus corporis*, *Haematosiphon* spp., *Linognathus*;
- z rzędu Mallophaga, np. *Trichodectes* spp.; *Damulina* spp.;
- z rzędu Thysanoptera, np. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*;
- z rzędu Heteroptera, np. *Eurygaster* spp.; *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.;
- z rzędu Homoptera, np. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Mephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia cleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederiae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.;
- z rzędu Lepidoptera, np. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp.; *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephesia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*;
- z rzędu Coleoptera, np. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelus obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp.; *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tri-*

bolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica;

z rzędu Hymenoptera np. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.;

z rzędu Diptera np. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oxcinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa;

z rzędu Siphonaptera np. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.,

z rzędu Arachnida np. Scorpio maurus, Latrodectus mactans;

z rzędu Acarina np. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Erophyes ribis, Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.

Do nicieni pasożytniczych na roślinach należą: Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloindogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp.

W celu wzmocnienia i rozszerzenia spektrum działania substancje czynne środka według wynalazku można łączyć, w zależności od zamierzonego stosowania, z innymi insektycydami. Do tego celu stosuje się zwłaszcza wymienione substancje czynne oraz inne substancje czynne z tych grup, takie jak:

Organiczne związki fosforowe, takie jak tiofosforan 0,0-dwumetylo-S-izopropyl-2-sulfinyloetylowy, S-/2-metoksyetyloacetamido-dwutiofosforan 0,0-dwumetylowy (Medithionat), dwutiofosforan 0,0-dwumetylo-S-/N-etoksykarbonylo-N-metylokarbamoilometylowy (Mecarbam), tiofosforan S-/5-metoksy-4-piron-2-yl-0,0-dwumetylowy, N-acetylamidotiofosforan, 0,S-dwumetylowy (Acephate), 1-fenyl-3-/dwuetoksytiofosforyloksy/-1,2,4-triazol/ (Triazophos), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-[6-[3-(2-fenyl)-pirydazyonylowy]], 4-dwuetoksytiofosforyloksy/-2-dwumetyloamino-6-metylopirymidyna (Pirimiphos-Methyl), 4-dwuetoksytiofosforyloksy/-2-dwumetyloamino-6-metylopirymidyna (Pirimiphos-Athyl), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-/3-chloro-7-metylo-2-pirazolo [1,5-a]-pirymidynylo-0,0-dwumetylowy (Chlorpyrophos), tiofosforan 0-etylo-S-n-propyl-0-/2,4-dwuchlorofenyloxy (Dichlorpropafos), dwutiofosforan 0-etylo-0-/4-metylotiofenylo-/S-n-propylowy (Mercopropafos), amidotiofosforan 0-etylo-0-/2-karbizo-propoksyfenylo-/izopropylowy (Isofenphos), tionotiofosforan S-chlorometylo-dwumetylowy (Chlor-mephos), dwutiofosforan S-/III-rzęd.-butylo-tio-/metylo-0,0-dwumetylowy, tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-chlorofenylo-/glioksalonitrylooksymu (Chlorphoxim), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-fenylglioksylo-nitrylooksymu (Methylphoxim), bezwodnik kwasu

bis-0,0-dwumetylofosforowego (TEPP), 2,2,2-trójchloro-1-hydroksyetylofosfonian dwumetylowy (Trichlorfon), fosforan 1,2-dwubromo-2,2-dwuchloroetylo-dwumetylowy (Naled), fosforan 2,2-dwuchlorowinylo-dwumetylowy (Dichlorvos), fosforan 2-metoksykarbamyl-1-metylowinylo-dwumetylowy (Mevinphos), fosforan cis-dwumetylo-1-metylo-2-/metylokarbamoil-/winyloxy (Monocrotophos), 3-/dwumetoksyfosforyloksy/-N,N-dwumetylo-cis-ikrotonamid (Dicrotophos), fosforan 2-chloro-2-dwumetylokarbamoil-1-metylowinylo-dwumetylowy (Phosphamidon), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-/lub S-/2-etylotio-etylowy (Demeton), dwutiofosforan S-etylotioetylo-0,0-dwumetylowy (Thiometon), dwutiofosforan 0,0-dwumetylo-S-etylotiometylowy (Phorate), dwutiofosforan 0,0-dwumetylo-S-2-etylotioetylowy (Disulfoton), tiofosforan 0,0-dwumetylo-S-2-/etylosulfinylo-etylowy (Oxydemeton-methyl), dwutiofosforan 0,0-dwumetylo-S-/1,2-dwukarboetoksyetylowy/ (Malathion), metyleno-S,S'-bis-dwutiofosforan 0,0,0,0-czterocetylowy (Ethion), dwutiofosforan 0-etylo-S,S-dwupropylowy (Prophos), dwutiofosforan 0,0-dwumetylo-S-/N-metylo-N-formylokarbamoilometylowy/ (Formothion), dwutiofosforan 0,0-dwumetylo-S-/N-metylokarbamoilometylowy (Dimethoat), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-p-nitrofenyloxy (Parathion-methyl), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-p-nitrofenyloxy (Parathion), tiofosforan 0-etylo-0-p-nitrofenylo-fenyloxy (EPN), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-/4-nitro-m-tolilowy/ (Fenitrothion), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-2,4,5-trójchlorofenyloxy (Ronnel), tiofosforan 0-etylo-0-2,4,5-trójchlorofenyl-0-etylowy (Trichloronat), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-2,5-dwuchloro-4-bromofenyloxy (Bromophos), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-/2,5-dwuchloro-4-jodofenyloxy (Jodofenphos), N-metyloamidofosforan 4-III-rzęd-butyl-2-chlorofenylo-0-metylowy (Crufofat), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-3-/3-metylo-4-metylotiofenyloxy (Fenthion), fosforan izopropylamino-0-etylo-0-/4-metylotio-3-metylofenyloxy, (Phenamiphos), tiofosforan, 0,0-dwumetylo-0-p-/metylosulfinylo-fenyloxy (Fensulfothion), tiofosforan 0-p-(dwumetylosulfonamido)-fenylo-0,0-dwumetylowy (Famphur), 0,0'-tiodi-p-fenylentiofosforan 0,0,0,0'-czterometylowy, dwutiofosforan 0-etylo-S-fenyl-0-etylowy (Fonofos), fosforan 0,0-dwumetylo-0-a-metylobenzyl-3-hydroksyikrotonyloxy, fosforan 2-chloro-1-/2,4-dwuchlorofenyloxylo-dwumetylowy (Chlorfenvinphos), fosforan 2-chloro-1-/2,4,5-trójchlorofenylo-/winylo-dwumetylowy, tiofosforan 0-[2-chloro-1-/2,5-dwuchlorofenylo-/winylo-0,0-dwumetylowy, tiofosforan fenylglioksalonitrylooksymo-0,0-dwumetylowy (Phoxim), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-/3-chloro-4-metylo-2-keto-2-H-1-benzopiranyloxy-/7/ (Counaphos), S,S-bis-/0,0-dwumetylo-dwutiofosforan/ 2,3-p-dioksanoditiolu (Dioxanthion), dwutiofosforan 5-/6-chloro-2-keto-3-benzoksazolinylo-metylo-/0,0-dwumetylowy (Phosalon), 2-/dwuetoksyfosforyloimino-/1,3-ditiolan (Phosfolan) dwutiofosforan 0,0-dwumetylo-S-[2-metoksy-1,3,4-tiadiazol-5-/4 H/-onylo-/4-metylowy/ (Methidathion), dwutiofosforan 0,0-dwumetylo-S-ftalimidometylowy (Imidan), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-/3,5,6-trójchloro-2-pirydyloxy (Chlorpyrifos), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-2-pirazyloxy (Thionazin), tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-/2-

-metylotio-0-(N-metylokarbamoilo)-butanooksym-3 (Butocarboxim = Blumi), N-metylokarbaminian-2-etylotiometylofenylu (Entiophencarb), ester metyloowy kwasu 1,1-dwumetylokarbamoilo (-N-(metylokarbamoiloksy)-tioformhydroksamowego (Oxamyl = Vydate), N-metylokarbaminian 2,2-dwumetylo-1,3-benzodioksolanyle-(4) (Bendoxicarb), N-metylokarbaminian-1-naftyłu (Carbatyl), N-metylokarbaminian 4-dwumetyloamino-3,5-ksylilu, N-metylokarbaminian 4-dwumetyloamino-3-tolilu (Aminocarb), N-metylokarbaminian 4-metylotio-3,5-ksylilu (Methiocarb), N-metylokarbaminian 3,4,5-trójmetylofenylu, N-metylokarbaminian 2-chlorofenylu (CPMC), 5-chloro-6-keto-2-norbornanokarbonitrylo-0-(metylokarbamoilo)-oksym, N,N-dwumetylokarbaminian 1-dwumetylo-7-benzofuranyle (Carbofuran), 0-metylokarbamoilooksym 2-metylo-2-metylotiopropionaldehydu (Aldicarb), N-metylokarbaminian n-(1-etylokarbamoilooksym 2-metylo-2-metylotiopropionaldehydu (Aldicarb), N-metylokarbaminian n-(1-etylopropylo)-fenylu, N-metylokarbaminian 3,5-dwu-III-rzęd-butylu, N-metylokarbaminian n-(1-metylobutylo)-fenylu, N-metylokarbaminian 2-izopropylofenylu (Isoproc carb), N-metylokarbaminian 2-II-rzęd-butylufenylu, N-metylokarbaminian 3-izopropylo-5-metylofenylu (Promecarb), N-metylokarbaminian 2-(1,3-dioksalanylo-2-fenylu, (Dioxacarb), N-metylokarbaminian 2-izopropoksyfenylu (Arprocarb), N-metylokarbaminian 4-dwualliloamino-3,5-ksylilu (Allyxicarb), N-metylokarbaminian 2,3-dwuodoro-2-metylo-7-benzofuranyle (Decarbofuran), N,N-dwumetylokarbaminian 1-izopropylo-3-metylopirazolilu-(5) (Isolan), N,N-dwumetylokarbaminian 2-dwumetyloamino-5,6-dwumetylopirymidynyle-(4) (Pirimicarb), N-metylokarbaminian 3,4-dwumetylofenylu, N-metylokarbaminian 3-dwumetyloamino-metylenoiminofenylu (Formetanate) i jego sole, N-metylokarbaminian 1-metylotioetyloiminy (Methomyl), chlorowodorek 1,3-bis-(karbamoilotio)-2-(N,N-dwumetyloamino)-propanu, dwumetylokarbaminian 5,5-dwumetylohydrorezorcynolu i węglowodory chlorowane, takie jak 3-tlenek 6,7,8,9,10,10-sześciochloro-1,5,5a,6,9,9a-sześciowodoro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatieniny (Endosulfan), chlorowany kamfen o zawartości chloru 67-69% (Toxaphen), chlorowane terpeny (Strobane), 1,2,3,5,6,7,8,9,10,10-dziesięciochloropentacyklo-(5,2,1,0,0²6. 0³,9. 0⁵8)-dekanon-4 (Chlordecone), dodekachloroośmiowodoro-1,3,4-metano-2H-cyklobuta-(cd)-pentalen (Mirex), dziesięcio-chlorobi-2,4-cyklopentadienyl-1 (Dekaflor), 1,1a,3,3a,4,5,5a,5b,6-dziesięciochloroośmiowodoro-2-hydroksy-1,3,4-metano-(2H)-cyklobuta(cd)pentale-2-lewulinian etylu (Kelevan), γ -sześcioclorocykloheksan (Gammexane, Lindan, γ -HCH), 1,2,4,5,6,7,8,8-ośmiochloro-3a,4,7,7a'-czterowodoro-4,7-metylenoindan (Chlordan), 1,4,5,6,7,8,8-siedmiochloro-3a,4,7,7a'-czterowodoro-4,7-metylenoindan (Heptachlor), 1,2,3,4,10,10-sześciochloro-6,7-epoksy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-ośmiowodoro-endo-endo-5,8-dwumetanonaftalen (Endrin); ponadto Pheromone, Synergisten, repelenty, czynne substancje roślinne, produkty przemiany materii mikroorganizmów, inhibitory rozwoju.

Substancje czynne można przeprowadzać w zwykłe preparaty, takie jak roztwory, emulsje, prosz-

ki zwilżane, zawiesiny, proszki, proszki do opylania, pianki, pasty, proszki rozpuszczalne, granulaty, aerozole, koncentraty zawieszinowo-emulsyjne, proszki do zaprawy nasion, substancje naturalne i syntetyczne ipregnowane substancją czynną, mikrokapsułki w substancjach polimerycznych i otoczkach do zaprawiania nasion, preparaty do gazowania, takie jak ładunki i świece dymne oraz preparaty służące do opylania mgławicowych w sposobie ULV prowadzonym na zimno i ciepło.

Preparaty można otrzymywać w znany sposób np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozpuszczalnikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami, skroplonymi pod ciśnieniem gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie stosując substancje powierzchniowo czynne, takie jak emulgatory i/lub dyspergatory i/lub substancje pianotwórcze. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można też stosować rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako rozpuszczalniki ciekłe można stosować związki aromatyczne, np. ksylen, toluen lub alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny, lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol oraz ich etery i estry, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon, lub cykloheksanon, rozpuszczalniki o dużej polarności, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, oraz wodę. Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki lub nośniki stosuje się ciecze, które w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem są gazami, np. gazy aerosolotwórcze, takie jak chlorowcewęglowodory oraz butan, propan, azot i dwutlenek węgla.

Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, takie jak kaoliny, tlenki glinu, talk, kwarc, atapulgit, montmorylonit lub ziemia krzemkowa i syntetyczne mączki nieorganiczne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany. Jako nośnik dla granulatu stosuje się pokruszone frakcjonowanie naturalne minerały, takie jak kalcyt, marmur, sępiolit, pumeks, dolomit oraz syntetyczne granulaty z mączek organicznych i nieorganicznych oraz granulaty z organicznego materiału, np. z opiłków tartacznych, łusek orzechów kokosowych, kolb kukurydzy i łądy tytoniu. Jako emulgatory i/lub środki pianotwórcze stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, etery politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. etery alkilarylopoliglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe arylosulfoniany oraz hydrolizaty białka. Jako środki dyspergujące stosuje się np. ligninę, luży posiarczynowe i metylocelulozę.

Preparaty mogą zawierać środki zwiększające przyczepność, takie jak karboksymetyloceluloza, naturalne i syntetyczne sproszkowane, ziarniste lub podobne do lateksów polimery np. gumę arabską, polichlorek winylowy i polioctan winylu. Można też stosować barwniki takie jak pigmenty organiczne, np. tlenek żelaza, tlenek tytanu, błę-

kit żelazowy i barwniki organiczne alizarynowe, azowe, metalo-ftalocyjaninowe i substancje śladowe, takie jak sole żelaza, manganu, boru, miedzi, kobaltu, molibdenu i cynku.

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

Substancje czynne stosuje się w postaci zwykłych preparatów znajdujących się w handlu i/lub przygotowanych z nich preparatów roboczych.

Zawartość substancji czynnej w preparatach handlowych i przygotowanych z nich preparatach roboczych może wahać się w szerokich granicach. W preparatach roboczych zawartość substancji czynnej może wynosić 0,0000001—100% wagowych, korzystnie 0,1—10% wagowych. Środki stosuje się metodą zależną od postaci roboczych preparatów.

W przypadku stosowania do zwalczania szkodników w dziedzinie higieny i przechowalnictwa substancje czynne wykazują doskonałe działanie pozostałościowe na drewnie i glinie oraz dobrą odporność na alkalia na podłożach wapiennych. W dużych stężeniach roboczych wykazują pewne działanie chwastobójcze.

Niżej podane przykłady potwierdzają działanie hamujące metamorfozę stawonogów środka według wynalazku, lecz nie ograniczają spektrum działania tych związków. W próbach obserwuje się zmiany morfologiczne zachodzące w czasie ogólnego rozwoju zwierząt testowych, takie jak zwierzęta przepoczwarczone do połowy, niecałkowicie ukształtowane larwy lub gąsienice, wadliwe skrzydła, poczwarkowy nabłonek u dojrzałych owadów oraz obumieranie. Sumę uszkodzeń morfologicznych i śmiertelność w czasie rozwoju podaje się w stosunku procentowym do ogólnej liczby zwierząt.

Przykład I. Działanie hamujące metamorfozę (test na żerowanie).

Testowane zwierzę: *Plutella maculipennis* (gąsienicę w 4 stadium rozwoju) 20 sztuk.

Phaedon cochleariae (larwy w 4 stadium rozwoju) 20 sztuk.

Pożywka: kapusta (*Brassica oleracea*).

Rozpuszczalnik: 10 części wagowych dwumetyloformamidu.

Emulgator: 1 część wagowa sorbitanomonolaurynianu politlenku etylenu.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 2 części wagowe substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, emulgatora i takiej ilości wody, przy której otrzymuje się 1% mieszaninę, którą rozcieńcza się dożądanego stężenia.

Testowane zwierzęta odżywia się do osiągnięcia dojrzałości liśćmi kapusty pokrytymi równomiernym nalotem mieszaniny substancji czynnej o podanym stężeniu. Zwierzętom kontrolnym podaje się liście pokryte tylko rozpuszczalnikami i emulgatorem o podanym stężeniu. Wyniki podaje się w tablicy 1.

Przykład II. Działanie hamujące metamorfozę (testowanie *Laphygma*).

Testowane zwierzę: *Laphygma exigua* (gąsienice w 4 stadium rozwoju).

Tablica 1

Działanie hamujące metamorfozę (test na żerowanie).

Substancje czynne nr kodowy związku	Testowane zwierzę: Stężenie:	Plutella 0,01%	Phaedon 0,01%
próba kontrolna		0	0
1,3,6-trójmetylo-1,3 triazynodion-2,4 (znany)		20%	30%
14		100%	100%
3		60%	85%
15		85%	
8		100%	
9		100%	

Pasza: krążki o średnicy 3 cm i grubości 1 cm wysuszonej na powietrzu sztucznej paszy z śrutu fasolowej, drożdży, mieszaniny witamin, sproszkowanych liści, agaru i środka konserwującego. Rozpuszczalnik: 10 części wagowych. Emulgator: 1 część wagowa sorbitanomonolaurynianu politlenku etylenu (20).

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 2 części wagowe substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, emulgatora i ilości wody potrzebnej do otrzymania 1% mieszaniny, którą rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Na krążku paszy zwilżonej 1,5 ml roztworu substancji czynnej umieszcza się po 1 zwierzęciu testowanym i obserwuje do wykształcenia się postaci dojrzałej. Do każdej próby stosuje się 5—10 zwierząt doświadczalnych. W celach porównawczych umieszcza się testowane zwierzę na krążku paszy zwilżonej 1,5 ml rozpuszczalnika i emulgatora o podanym stężeniu i obserwuje do wykształcenia się postaci dojrzałej. Wyniki podaje się w tablicy 2.

Tablica 2

Działanie hamujące metamorfozę (testowanie *Laphygma*).

Substancje czynne nr kodowy związku	Testowane zwierzę: <i>Laphygma axigua</i> Stężenie: 0,1%
Próba kontrolna	0
1,3,6-trójmetylo-triazyno-2,4-dion (znany)	20%
14	100%
1	50%
3	80%
15	90%
8	80%

Przykład III. Działanie hamujące metamorfozę (testowanie komarów).

Testowane zwierzę: *Aedes aegypti* (larwy w 3 stadium rozwoju) 20 sztuk.

Rozpuszczalnik: 10 części wagowych.

Emulgator: 1 część wagowa sorbitanomonolaurynianu politlenku etylenu (20).

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 2 części wagowe substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, emulgatora i taką ilością wody, przy której otrzymuje się mieszaninę zawierającą 100 ppm substancji czynnej. Mieszaninę rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Testowane zwierzęta wprowadza się do 90 ml roztworu substancji czynnej i obserwuje do ukształtowania się postaci dojrzałej. W celach porównawczych wprowadza się testowane zwierzęta kontrolne do mieszaniny rozpuszczalnika i emulgatora i obserwuje do ukształtowania się postaci dojrzałej. Wyniki podaje się w tablicy 3.

Tablica 3

Substancja czynna nr kodowy związku	Testowane zwierzę: <i>Aedes aegypti</i> Stężenie: 10 ppm
Próba kontrolna	0
1,3,6-trójmetylotriazyno-2,4-dion	60%
15	80%
2	100%
14	100%
3	85%

Następujące przykłady wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład IV. 1,3-dwufenylo-triazynodion-2,4 (nr kodowy 1).

Do 23,8 g (0,2 mola) izocyjanianu fenylu w 50 ml eteru wkrapla się 18,9 g (0,1 mola) bis-trójmetylosyloformamidu z szybkością, przy której rozpuszczalnik wrze. Po zakończeniu reakcji, co stwierdza się jako ustanie wydzielania się ciepła w reakcji egzotermicznej, oddestylowuje się utworzony sześciometylosiloksan oraz rozpuszczalnik. Pozostałe kryształy przekształca się z chloroformu. Otrzymuje się 22,3 g (84,2% wydajności teoretycznej) 1,3-dwufenylo-triazynodionu-2,4 o temperaturze topnienia 224°C.

W sposób analogiczny wytwarza się związki zestawione w tablicy 4.

Przykład V. 1,3-dwuparachlorofenylo-triazynodion-2,4 (nr kodowy 14).

Do 30,6 g (0,2 mola) izocyjanianu-4-chlorofenylu w 50 ml benzenu wkrapla się 18,9 g (0,1 mola) bis-trójmetylosyloformamidu tak, by rozpuszczalnik wrzał. Po zakończeniu reakcji, co stwierdza się jako ustanie wydzielania się ciepła w reakcji egzotermicznej, oddestylowuje się rozpuszczalnik i utworzony sześciometylosiloksan. Otrzymane jako pozostałość kryształy przekształca się z chlo-

Tablica 4
Związki o wzorze 1

Nr kodowy związku	R	R ¹	Temperatura topnienia °C	Wydajność %
2	wzór 4	H	167	60,5
3	wzór 5	H	171	97,4
4	wzór 6	CH ₃	246	88,5
5	wzór 5	CH ₃	245	43,7
6	wzór 7	CH ₃	277 (rozkład)	69,7
7	wzór 6	C ₂ H ₅	231	82,9
8	wzór 8	C ₂ H ₅	225	81,2
9	izo-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	75	97
10	wzór 6	n-C ₃ H ₇	206	67,2
11	wzór 8	n-C ₃ H ₇	212	29,8
12	wzór 9	n-C ₃ H ₇	252	38,4
13	wzór 7	n-C ₃ H ₇	264	38,8

roformu. Otrzymuje się 33,1 g 1,3-dwuparachlorofenylo-triazynodionu-2,4 o temperaturze topnienia 205°C.

W sposób analogiczny otrzymuje się związki o wzorze 1 podane w tablicy 5.

Tablica 5

Nr kodowy związku	R	R ¹	Temperatura topnienia °C	Wydajność %
15	wzór 9	H	204	92,3
16	wzór 10	H	239	94
17	CH ₃	C ₂ H ₅	70	90

Przykład VI. 1,3-dwu-n-propylo-triazynodion-2,4 (nr kodowy 17).

Do 3,4 g (0,04 mola) izocyjanianu n-propylu w 5 ml ligroiny wkrapla się powoli w temperaturze pokojowej 3,78 g (0,02 mola) bis-trójmetylosyloformamidu. Następnie mieszaninę miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C, chłodzi powoli, a kryształy otrzymane jako pozostałość odsącza się. Otrzymuje się 3,47 g 1,3-dwu-n-propylo-triazynodionu-2,4 o temperaturze topnienia 90°C.

Analogicznie otrzymuje się związki o wzorze 1 zestawione w tablicy 6.

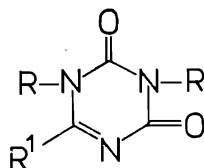
Tablica 6

Nr kodowy związku	R	R ¹	Temperatura topnienia °C	Wydajność %
18	n-C ₄ H ₉	H	89	84
19	wzór 11	H	101	79
20	wzór 12	H	180	79
21	wzór 13	H	195	84

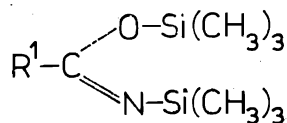
Zastrzeżenie patentowe

Środek owadobójczy, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera jednakowo 1,3-podstawione ~~triazyno-2,4-diony~~ o wzorze 1, w którym R oznacza prosty lub rozgałęziony

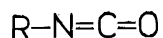
o 2—6 atomach węgla, cykliczny rodnik alkilowy o 5—6 atomach węgla, ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony atomem chlorowca, grupą nitrową lub niższym rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach węgla rodnik fenyłowy lub naftyłowy, a R¹ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.



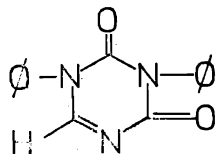
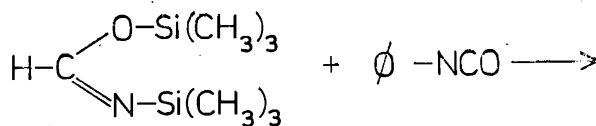
WZÓR 1



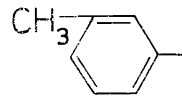
WZÓR 2



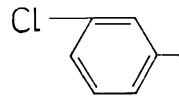
WZÓR 3



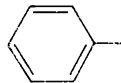
SCHEMAT



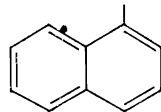
WZÓR 4



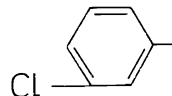
WZÓR 5



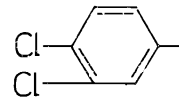
WZÓR 6



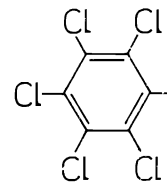
WZÓR 7



WZÓR 8



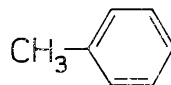
WZÓR 9



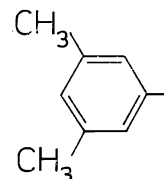
WZÓR 10



WZÓR 11



WZÓR 12



WZÓR 13