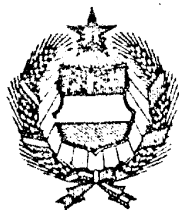


SZABADALMI LEÍRÁS

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(11)

196032

B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

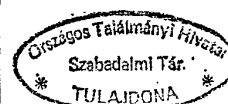
A 01 N 47/36
C 07 D 319/20

A bejelentés napja: (22) 85.08.23. (21) 3214/85

A bejelentés elsőbbsége: (33) DE:
(32) 84.08.24.
(31) (P 34 31 221.8)

A közzététel napja: (41)(42) 86.08.28.

Megjelent: (45) 1989. 06. 12.



Feltaláló(k): (72)

dr. Sirrenberg Wilhelm, Sprockhövel, dr. Marhold Albrecht,
Leverkusen, dr. Becker Benedikt, Mettmann, DE

Szabadalmas: (71)

Bayar Ag., Leverkusen, DE

(54)

Hatóanyagként új benzoil-karbamid-származékokat tartalmazó
inszekticid és akaricid készítmények, valamint eljárás a hatóanyag
előállítására

(57)KIVONAT

A találmány szerinti inszekticid és akaricid készítmények hatóanyagként egy (I) általános képletű benzoil-karbamid-származékokat tartalmaznak, a képletben

X jelentése oxigén- vagy kénatom,

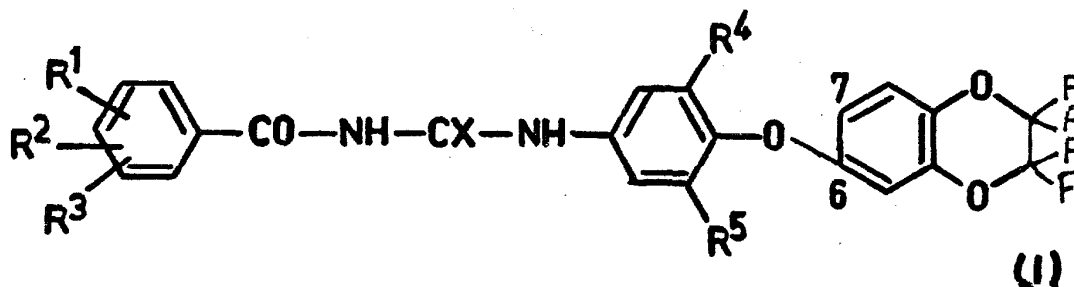
R¹, R² és R³ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, vagy halogénatom, azzal a megkötéssel, hogy egy szubsztituens jelentése mindig hidrogénatomtól eltérő, és mindhárom szubsztituens egyidőben nem jelenthet halogénatomot, és

R⁴ és R⁵ jelentése egymástól függetlenül hidro-

génatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy trifluor-metil-csoport, vagy trifluor-metil-csoport.

A fenti vegyületeket úgy állítják elő, hogy egy (II) általános képletű anilinszármazékot – a képletben R⁴ és R⁵ jelentése a fenti – egy (III) általános képletű benzoil-izo(tio)cianáttal – a képletben X, R¹, R² és R³ jelentése a fenti – reagáltatnak.

A találmány tárgya továbbá eljárás a hatóanyag előállítására.



A találmány tárgya hatóanyagként új benzoil-karbamid-származékokat tartalmazó inszekticid vagy akaricid készítmény, valamint eljárás a hatóanyag előállítására.

A 4.139.646, vagy 3.748.356. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokból ismert, hogy bizonyos benzoil-karbamid-származékok inszekticid hatással rendelkeznek.

Vizsgálataink szerint az (I) általános képletű, új szubsztituált 1-fenil-3-benzoil-(tio)karbamid-származékok – a képletben

X jelentése oxigén- vagy kénatom, R^1 , R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, vagy halogénatom, azzal a megkötéssel, hogy egy szubsztituens jelentése mindig hidrogénatomtól eltérő, és mindhárom szubsztituens egy időben nem jelenthet halogénatomot, és

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy trifluor-metil-csoport – erős biológiai aktivitással, különösen erős inszekticid hatással rendelkeznek, és fenti hatásuk következtében inszekticid vagy akaricid készítmények hatóanyagaként használhatók.

Az (I) általános képletű vegyületeket a találmány értelmében úgy állítjuk elő, hogy egy (III) általános képletű szubsztituált anilinszármazékot – a képletben R^4 és R^5 jelentése a fenti – egy (III) általános képletű benzoil-izo(tio)cianáttal – a képletben X, R^1 , R^2 és R^3 jelentése a fenti – reagáltatunk, adott esetben hígítószer jelenlétében.

Az R^4 és R^5 jelentésére megadott alkilcsoportok jelentése azonos vagy eltérő lehet, és egyenes vagy elágazó szénláncú, 1–4 szénatomos, előnyösen 1 vagy 2 szénatomos alkilcsoportot jelenthetnek. Példaként a metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, izobutil-, szek-butil-, terc-butil-csoportot említhetjük.

Különösen előnyös a metilcsoport jelentés.

Az R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és R^5 jelentésére megadott halogénatom fluor-, klór-, bróm- vagy jódatomot jelenthet, előnyösen fluor-, klór- vagy brómatom, még előnyösebben fluor- vagy klóratom.

X jelentése előnyösen oxigénatom.

R^2 és R^3 jelentése előnyösen hidrogénatom.

Az R^1 szimbólummal jelölt csoport előnyösen a 2-es helyzetben, R^2 előnyösen a 4-es helyzetben és R^3 előnyösen a 6-os helyzetben van a benzoilcsoport fenilgyűrűjén.

Az (I) általános képletű új vegyületek olyan tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek következtében inszekticid és akaricid szerek hatóanyagaként használhatók, különösen erős inszekticid hatást, és jó akaricid hatást mutatnak. Az (I) általános képletű vegyületek ezáltal különböznek az ismert benzoil-karbamid-származékoktól, amelyek inszekticid hatása ismert.

Előnyösek azok a vegyületek, amelyek (I) általános képletben

X jelentése oxigén- vagy kénatom,

R^1 jelentése oxigén- vagy kénatom,

R^1 és R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy halogénatom,

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy trifluor-metil-csoport.

Még előnyösebbek azok a vegyületek, amelyek (I) általános képletében

X jelentése oxigén- vagy kénatom, előnyösen oxigénatom,

R^1 jelentése fluor-, klór- vagy brómatom,

R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, fluor- vagy klóratom, és

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, fluor-, klór-, brómatom, metil- vagy trifluor-metil-csoport.

Különösen jó hatással rendelkeznek azok a vegyületek, amelyek (I) általános képletében

X jelentése oxigén- vagy kénatom,

R^1 jelentése 2-es helyzetű klór- vagy fluoratom,

R^2 jelentése hidrogénatom,

R^3 jelentése 6-os helyzetben lévő hidrogénatom, fluor- vagy klóratom, és

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, klóratom, metil- vagy trifluor-metil-csoport.

Ha a találmány szerinti eljárásban kiindulási anyagként 4-(2,2,3,3-tetrafluor-benz-1,4-dioxen-6-oxi)-amino-benzolt és 2,6-difluor-benzoil-izocianátot használunk, a reakció az 1. reakcióvázlat szerint megy végbe.

A (II) általános képletű kiindulási vegyületek újak, előállításukat az alábbiakban ismertetjük.

A (III) általános képletű kiindulási vegyületek ismertek vagy ismert eljárásokkal előállíthatók.

(III) általános képletű kiindulási vegyületek például a 2-fluor-, 2-klór-, 2-bróm-, 2-metil-, 2,6-difluor-, 2,6 diklór-, 2-klór-6-fluor-, 2-klór-4-fluor-, 2,4-difluor-, 2,4-diklór-, 2,4,6-triklór-, 4-fluor-, 4-klór-4-klór-, 4-bróm- és 4-metil-benzoil-izocianátot, illetve benzoil-izotiocianátot említjük.

A találmány szerinti eljárásban hígítószerként gyakorlatilag bármely, a reakció szempontjából inert szerves oldószer használható, közöttük alifás és aromás, adott esetben halogénezett szénhidrogének – például pentán, hexán, heptán, ciklohexán, petroléter, benzín, ligroin, benzol, toluol, xilol, metilén-klorid, etilén-klorid, kloroform, szén-tetraklorid, klór-benzol és o-diklór-benzol –, éterek – például dietil-éter, dibutil-éter, glikol-dimetil-éter, diglikol-dimetil-éter, tetrahidrofurán és dioxán –, ketonok – például acetón, metil-etil-keton, metil-izopropil-keton és metil-izobutil-keton –, észterek – például ecetsav-metil-észter és ecetsav-etil-észter, – nitrilek – például acetónitril és propionitril –, amidok – például dimetil-acetamid és N-metil-pirrolidon –, valamint tetrametilén-szulfon.

A reakcióhőmérséklet a találmány szerinti eljárásban tág határok között változtatható. Általában 20 és 180 °C közötti hőmérsékleten dolgozunk, előnyösen 40 és 120 °C között. A találmány szerinti eljárás általában atmoszférikus nyomáson lefolytatható.

A találmány szerinti eljárásban a kiindulási vegyületeket célszerűen közel ekvimoláris mennyiségben alkalmazzuk. A reakciókomponensek egyikeinek feleslege nem jelent jelentős előnyt.

A reakciótermékeket szokásos eljárásokkal dolgozzuk fel, például a csapadék formájában kivált terméket leszűrjük, vagy a nemkívánatos melléktermékek mellől a reakcióelegyből kioldjuk. A vegyületeket olvadáspontjuk alapján azonosítjuk.

A (II) általános képletű új kiindulási vegyülete-

ket úgy állítjuk elő, hogy egy (VII) általános képletű vegyületet — a képletben R^4 és R^5 jelentése a fenti — katalitikusan vagy valamely fémmel vagy fémsóval (II) általános képletű vegyülettel — a képletben A, R^4 és R^5 jelentése a fenti — redukálunk, és a kapott (II) általános képletű vegyületet izoláljuk.

A (VII) általános képletű vegyületek katalitikus hidrogénezését a szokásosan használt katalizátorok — például Raney-nikkel, platina, platina-oxid és paládium — jelenlétében végezhetjük, a katalizátort hordozóra — például aktív szénre vagy alumínium-oxidra — felvive is használhatjuk.

Oldószerként a hidrogénezési eljárásokban szokásos módon használt oldószereket — például alkoholt, így etanolt, szénhidrogéneket, így toluolt, étereket, így dioxánt vagy tetrahydrofuránt — használhatjuk.

Általában hidrogéntúlnyomást alkalmazunk, előnyösen $10-80 \times 10^5$ Pa nyomáson dolgozunk. A hidrogénezést előnyösen 10°C és 100°C közötti hőmérsékleten, különösen előnyösen 20°C és 80°C közötti hőmérsékleten játszhatjuk le. A (II) általános képletű vegyületeket a szokásos módon izoláljuk és dolgozzuk fel.

A (VII) általános képletű nitrovegyületeket ismert módon fémek — például vas vagy ón — vagy azok sói — előnyösen ón(II)-klorid — segítségével is redukálhatjuk. Az ón(II)-kloridos redukciót előnyösen vizes sósavoldat és dioxán (vagy vízmentes alkohol, például etanol) elegyében játszhatjuk le 20°C és 80°C közötti hőmérsékleten. Hasonlóképpen használhatunk vaspordot vagy vasreszelék formájában lévő vasat is, a reakcióhőmérséklet ez esetben előnyösen 80°C és 100°C között lehet. A (II) általános képletű vegyületek feldolgozása és izolálása ez esetben is a szokásos módszerekkel történhet.

A (VI) általános képletű vegyületek is újak.

Előállításukat a leírásban szintén ismertetjük.

A (VII) általános képletű vegyületeket — a képletben

R^4 és R^5 jelentése a fenti (és az előnyös vegyületekre szintén a fenti definíciók érvényesek) — úgy állítjuk elő, hogy egy (VIII) általános képletű vegyületet — a képletben

R^4 és R^5 jelentése a fenti, és

X jelentése halogénatom, előnyösen fluor-, klór- vagy brómatom, különösen klór- vagy brómatom — egy (IX) általános képletű vegyülettel vagy annak valamely sójával előnyösen alkálifém- vagy alkáliföldfémsójjával, vagy adott esetben bázis jelenlétében reagáltatunk.

A (VIII) általános képletű vegyületeket általában egy szerves oldószer jelenlétében reagáltatjuk a (IX) képletű vegyülettel, oldószerként előnyösen poláros oldószert, például amidokat, így dimetil-acetamidot vagy dimetil-formamidot, vagy dimetil-szulfoxidot használunk.

A reakcióhőmérséklet hosszabb reakcióidő — előnyösen $10-20$ óra — mellett 100°C és 180°C , előnyösen 110°C és 130°C között változhat. A reakciókat ekvimoláris mennyiségben reagáltathatjuk. Azonban egyik vagy másik reaktáns feleslegben alkalmazva is megfelelő eredményeket érünk el.

A reakcióelegyhez célszerűen egy bázist, előnyösen valamely alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxid-

dot, például nátrium-hidroxidot, kálium-hidroxidot vagy kalcium-hidroxidot adunk, előnyösen ekvimoláris mennyiségben. Úgy is eljárhatunk, hogy a (IX) képletű vegyületet sói, előnyösen alkálifém- vagy alkáliföldfémsói, különösen előnyösen nátrium- vagy káliumsói formájában alkalmazzuk. A (VII) általános képletű vegyületek feldolgozását és izolálását a szokásos módszerekkel végezhetjük.

A (IX) képletű vegyület is új, és az előállítására szolgáló eljárást szintén ismertetjük.

A (IX) képletű vegyületet úgy állíthatjuk elő, hogy a (X) képletű vegyületet diazotáljuk, a kapott diazóniumsót savas oldatban, adott esetben egy réz-só jelenlétében melegítjük, és a kapott (IX) képletű vegyületet a szokásos módon izoláljuk.

A (X) képletű vegyület diazotálását a szokásos módon végezhetjük. Hűtőszereként előnyösen kénsav és ecetsav és/vagy víz elegyét használjuk a fenti reakcióban. A diazotálást előnyösen nátrium-nitrítrel végezzük, 0°C és 10°C közötti hőmérsékleten, majd az elegyet célszerűen $30-60$ percen át $20-50^\circ\text{C}$ -on tartjuk, az utóreakció lejátszására. A képződött diazóniumsót elbontására az elegyet $120-180^\circ\text{C}$ -on $40-60$ tömeg%-os vizes kénsavoldatban melegítjük. Magasabb bontási hőmérséklet elérésére a kénsav-oldathoz körülbelül 30 tömeg%-os alkálifém-szulfátot, előnyösen nátrium-szulfátot adhatunk. A reakciót a kénsav mennyiségére számolva körülbelül $5-20$ tömeg%-os réz-só, például réz-oxid vagy réz-szulfát hozzáadásával elősegíthetjük. A képződött hidroxibenzodioxént a reakcióelegyből vízgőz-desztillálással folyamatosan eltávolítjuk, és a szokásos módon izoláljuk.

A (X) képletű kiindulási vegyület vagy ismert, vagy ismert módon, például a 111.79. számú európai szabadalmi leírásban ismertetett eljárással előállítható.

Az új (II), (VII) és (IX) képletű kiindulási vegyületeket a (XI) általános képlettel is összefoglalhatjuk, a képletben

Z jelentése hidrogénatom vagy (a) vagy (b) általános képletű csoport, az utóbbi képletekben

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, $1-4$ szénatomos alkil- vagy trifluor-metil-csoport.

Az (I) általános képletű vegyületeket a növények jól tűrik, és a melegvérű állatokkal szembeni toxicitásuk kedvező, fenti tulajdonságaik lehetővé teszik állati kártevők, különösen rovarok és pókfélék elleni alkalmazásukat a mezőgazdaság különféle területein, így a szántóföldeken, erdőkben, az élelmiszerkészletek és hatóanyagok védelmére, valamint egészségügyi célokra. Hatásosak mind a normális, érzékeny, mind a rezisztens fajok ellen, valamint minden fejlődési szakaszban lévő rovarra hatnak.

Az alábbi kártevők ellen alkalmazhatók:

— Isopoda rendbe tartozók, például Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber,
— Diplopoda rendbe tartozók, például Blaniulus guttulatus,

— Chilopoda rendbe tartozók, például Geophilus carpophagus, Scutigera spec.,

— Symphyla rendbe tartozók, például Scutigera immaculata,

— Thysanura rendbe tartozók, például Lepisma saccharinum,

— Collembola rendbe tartozók, például Onychiurus armatus,

– Orthoptera rendbe tartozók, például *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blatella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*,

– Dermatera rendbe tartozók, például *Forficula auricularia*,

– Isoptera rendbe tartozók, például *Reticulitermes* spp.,

– Anoplura rendbe tartozók, például *Phylloxera vastatrix*, *Pemhigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.,

– Mallophaga rendbe tartozók, például *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*,

– Heteroptera rendbe tartozók, például *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.,

– Homoptera rendbe tartozók, például *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*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.,

– Lepidoptera rendbe tartozók, például *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimptabia 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*, *Carpocasca pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria melonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysis ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*,

– Coleoptera rendbe tartozók, például *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Aoanthoscelides 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*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*,

– Hymenoptera rendbe tartozók, például *Diprion* spp., *Hopllocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.,

– Diptera rendbe tartozók, például *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., *Bibio hortulanus*, *Tannia* spp., *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*,

– Siphonaptere rendbe tartozók, például *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.,

– Arachnida rendbe tartozók, például *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Saroptes* spp., *Choriotptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.,

A hatóanyagokat a szokásos módon formálhatjuk készítménnyé, például oldat, emulzió, szuszpenzió, por, hab, kenőcs, granulátum, aeroszol, hatóanyaggal átitatott természetes és szintetikus anyag formájú készítményekké, vagy polimer anyagokban és vetőmagok héjanyagában mikrokapszulázhatjuk, továbbá égőtöltetes készítményekké, például füstpatronná, -dobozzá, -spirállá stb., valamint ULV-hideg- és melegkód-készítményekké formálhatjuk.

A fenti készítményeket ismert módon állítjuk elő, például a hatóanyagot inert töltőanyaggal, így cseppfolyós oldószerekkel, nyomás alatti cseppfolyós gázokkal és/vagy szilárd hordozóanyagokkal és adott esetben felületaktív anyaggal, így emulgeáló- és/vagy diszpergálószerekkel, és/vagy habosító anyagokkal összekeverjük. Abban az esetben, ha cseppfolyós vivőanyagként vizet használunk, társ-oldószerként szerves oldószereket is használhatunk az oldódás megkönnyítésére. Cseppfolyós oldószerként például aromás szénhidrogéneket, így xilolt, toluolt vagy alkil-naftalinokat, klórozott aromás vagy alifás szénhidrogéneket, így klór-benzolt, klór-etilént vagy metilén-kloridot, alifás szénhidrogéneket, így ciklohexánt vagy paraffinokat, például ásványolaj-frakciókat, alkoholokat, így butanolt vagy glikolt, valamint azok észtereit, étereit, ketonokat, így acetont, metil-etil-ketont, metil-izobutil-ketont vagy ciklohexanont, erősen poláros oldószereket, így dimetil-formamidot és dimetil-szulfoxidot, továbbá vizet használhatunk. Cseppfolyósított, gáz formájú vivőanyag alatt olyan folyadékokat értünk, amelyek szobahőmérsékleten, atmoszférikus nyomáson gáz halmazállapotúak, például az aeroszol-hajtógázok, így halogénezett szénhidrogének, továbbá bután, propán, nitrogén és széndioxid. Szilárd hordozóanyagként például természetes porított ásványokat, így kaolint, agyagot, talkumot, krétát, kvarcot, attapulgitot, montmorillonitot vagy diatomaföldet, vagy mesterséges ásványi anyagokat, például nagy diszperzitású kovasavat, alumínium-oxidot vagy szilikátot, a granulátumokban szilárd hordozóanyagként aprított és frakcionált természetes kőzeteket, így kalcitot, márványt, horzskövet, sepiolitot, dolomitot, továbbá szervesetlen és szerves lisztekből készült szintetikus granulátumokat, valamint szerves anyagokból, így faliszthból, kókuszdióhéjból, kukoricacsutkákból vagy dohányzszárból készült granulátumot használhatunk. Emulgeáló és/vagy habosító anyagként például nem-ionos és anionos emulgeálószereket, így poli(oxi-etilén)-zsírsav-észtert, poli(oxi-etilén)-zsíralkohol-étert, például alkil-aril-poliglikol-étert, alkil-szulfonátot, aril-szulfonátot,

továbbá fehérjehidrolizátumot, diszpergálószerként például lignin-szulfít-szenylyűt és metil-cellulózt használhatunk.

A készítményekben segédanyagokat, például karboxi-metil-cellulózt, természetes és szintetikus porított, szemcsés vagy képlékeny polimereket, például gumiarábikumot, poli(vinil-alkohol)-t, poli(vinil-acetát)-ot, továbbá természetes foszfolipideket, így kefalint és lecitint, és szintetikus foszfolipideket is használhatunk. További adalékanyagként növényi eredetű és ásványolajokat is használhatunk.

A készítmények tartalmazhatnak ezenkívül színezőanyagokat, például szerves pigmenteket, így vas-oxidot, titán-oxidot, ferrocianidokat, vagy szerves színezőanyagokat, így alizarin-, azo- vagy fém-ftalocianin-színezékeket, és nyomelemeket, így vas-, mangán-, bór-, réz-, kobalt-, molibdén- és cink-sókat is.

A készítmények általában 0,1–95 tömeg% hatóanyagot, előnyösen 0,5–90 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerinti eljárással előállított hatóanyagok mellett az alkalmazásra kész készítmények vagy a készítményekből előállított alkalmazási formák egyéb hatóanyagokat, például inszekticideket, csalétket, sterilizálószerkeket, akaricideket, nematocideket, fungicideket, növekedésszabályozó anyagokat vagy herbicideket is tartalmazhatnak. Inszekticid szerként például foszfor-sav-észtereket, karbamátokat, karbonsavésztereket, klórozott szénhidrogéneket, fenil-karbamidokat, mikroorganizmusok által termelt anyagokat stb. tartalmazhatnak a készítmények.

A találmány szerinti eljárással előállított hatóanyagot tartalmazó készítményekben, vagy az azokból előállított alkalmazási formákban szinergetikus hatást kifejtő anyagok is lehetnek. Szinergetikus hatású anyagok alatt olyan vegyületeket értünk, amelyek a hatóanyag hatását fokozzák anélkül, hogy maguk bármilyen hatással rendelkeznének.

A találmány szerinti készítményekből előállított alkalmazási formákban a hatóanyag koncentrációja tág határok között változhat, 0,0001 és 95 tömeg%, előnyösen 0,0001–1 tömeg% lehet.

Az alkalmazás az alkalmazási formának megfelelő módon történhet.

Az egészségügyi szempontból káros és az élelmszerkeszleteket károsító kártevők elleni alkalmazásnál a hatóanyagok a fára és agyagra kiváló maradó aktivitást mutatnak, és meszezett alanyok esetén lúggal szembeni stabilitásuk jó.

A találmány szerinti eljárással előállított hatóanyagok az állattenyésztés és szarvasmarhatenyésztés területén is alkalmazhatók a nemkívánatos kártevők ellen, ezáltal jobb gazdasági eredmények, például magasabb tejhozam, magasabb súly, szebb prém, hosszabb élettartam stb. érhető el.

A fenti területeken is a szokásos módon alkalmazhatjuk a találmány szerinti készítményeket, külső alkalmazás esetén például bemártás (vízbe-mártás) permetezés (beszórás) és ráöntés (leöntés vagy ecsetelés) formájában.

A találmány szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületek biológiai hatását az alábbi példákkal kívánjuk szemléltetni.

A példa

Plutella elleni hatás vizsgálata

Oldószer: 15 tömegrész dimetil-formamid

Emulgeátor: 1 tömegrész alkil-aril-poliglikol-éter

A vizsgálandó vegyületet tartalmazó készítményeket célszerűen úgy állítjuk elő, hogy 1 tömegrész hatóanyagot a fenti mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral összekeverünk, majd a koncentrációt vízzel a kívánt értékre állítjuk.

Káposztaleveleket (*Brassica oleracea*) a kívánt koncentrációjú oldatba merítünk, majd a még nedves levélre káposztamoly-hernyót (*Plutella maculipennis*) helyezünk.

Bizonyos idő múlva meghatározzuk a pusztulást, %ban, 100%-os pusztulás esetén minden hernyó elpusztult, 0%-os pusztulás esetén egyetlen hernyó sem pusztult el.

A fenti vizsgálatban például a 17., 18. és 27. példa szerint előállított vegyületek 7 nap után 0,001 tömeg% koncentrációban 100%-os pusztulást okoznak.

B példa

Laphygma elleni hatás vizsgálata

Oldószer: 15 tömegrész dimetil-formamid

Emulgeátor: 1 tömegrész alkil-aril-poliglikol-éter

A vizsgálandó vegyületeket tartalmazó készítményeket célszerűen úgy állítjuk elő, hogy 1 tömegrész hatóanyagot a fenti mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral összekeverünk, majd a koncentrációt vízzel a kívánt értékre állítjuk.

Káposztaleveleket (*Brassica oleracea*) a kívánt koncentrációjú oldatba merítünk, majd a még nedves levélre bagolylepke-hernyót (*Laphygma frugiperda*) helyezünk.

Bizonyos idő múlva meghatározzuk a pusztulást, %ban, 100%-os pusztulás esetén minden hernyó elpusztult, 0%-os pusztulás esetén egyetlen hernyó sem pusztult el.

A fenti vizsgálatban például a 6., 18. és 25. példa szerint előállított vegyületek 7 nap után 0,0001 tömeg% koncentrációban 100%-os pusztulást okoztak.

C példa

Tetranychus (rezisztens) elleni hatás vizsgálata

Oldószer: 15 tömegrész dimetil-formamid

Emulgeátor: 1 tömegrész alkil-aril-poliglikol-éter

A vizsgálandó vegyületet tartalmazó készítményeket úgy állítjuk elő, hogy 1 tömegrész hatóanyagot a fenti mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral összekeverünk, majd a koncentrációt vízzel a kívánt értékre állítjuk.

Babnövényt (*Phaseolus vulgaris*) – melyet bármely fejlődési stádiumban lévő közönséges fonóatka vagy babfonóatka (*Tetranychus urticae*) megtámad – a kívánt koncentrációjú oldatba merítve kezelünk a hatóanyaggal.

A kívánt idő elteltével meghatározzuk a pusztulást,

196.032

%-ban, 100%-os pusztulás esetén minden fonóatka elpusztult, 0%-os pusztulás esetén egyetlen fonóatka sem pusztult el.

A fenti vizsgálatban például az 1., 2., 4., 6–9., 11., 15., 18., 19. és 22–27. példa szerint előállított vegyületek 10 nap után 0,1 tömeg% koncentrációban alkalmazva 95%-nál nagyobb pusztulást okoznak.

Az (I) általános képletű vegyületek előállítását az alábbi példák segítségével kívánjuk közelebbről ismertetni.

1. példa

5 N-(2-klór-benzoil)-N'-[4-(2,2,3,3-tetrafluor-benz-1,4-dioxén-6-oxi)-fenil]-karbamid előállítása [(1) képletű vegyület]

10 3,15 g 4-(2,2,3,3-tetrafluor-benz-1,4-dioxén-6-oxi)-anilin 40 ml vízmentes toluollal készült oldatához 60 °C-on 10 ml vízmentes toluolban oldott 1,82 g 2-klór-benzoil-izocianátot adunk. Az elegyet 80 °C-on 0,5 órán át keverjük, majd vákuumban bepároljuk. A maradékhoz petrolétert adunk, és a kicsapódott terméket leszűrjük. 4,4 g (88,5%) cím szerinti terméket kapunk, olvadáspontja 175 °C.

15 A fentiek szerint eljárva állítjuk elő az 1. táblázatban ismertetett (I) általános képletű vegyületeket is.

1. táblázat

(I) általános képletű vegyületek fizikai állandói és hozama
(A= -CF₂-CF₂-, a benzodioxén-rész 6-os helyzetben kapcsolódik)

Példa	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X	Olvadáspont (°C)	Hozam (%)
2.	2-F	H	6-F	H	H	H	O	188	98,5
3.	2-Cl	4-F	H	H	H	H	O	152	97,0
4.	2-F	H	6-F	H	H	H	S	172	86,5
5.	2-Cl	H	6-Cl	H	H	H	S	163	83,0
6.	2-F	H	6-F	Cl	H	H	O	162	80,5
7.	2-Cl	H	H	CH ₃	H	H	O	187	92,5
8.	2-F	H	6-F	CH ₃	H	H	O	168	70,0
9.	2-Cl	H	6-F	CH ₃	H	H	O	116	97,5
10.	2-Cl	4-F	H	CH ₃	H	H	O	162	90,5
11.	2-F	H	6-F	CH ₃	H	H	S	147	66,0
12.	2-Cl	H	H	CF ₃	H	H	O	134	60,0
13.	2-F	H	6-F	CF ₃	H	H	O	138	76,0
14.	2-Cl	H	6-F	CF ₃	H	H	O	153	94,5
15.	2-F	H	6-F	CF ₃	H	H	S	165	88,0
16.	2-Br	H	H	CF ₃	H	H	S	163	83,0
17.	2-Cl	H	H	Cl	Cl	H	O	199	90,0
18.	2-F	H	6-F	Cl	Cl	H	O	196	90,0
19.	2-Cl	H	6-F	Cl	Cl	H	O	189–190	84,0
20.	2-Cl	4-F	H	Cl	Cl	H	O	184	92,5
21.	2-CH ₃	H	H	Cl	Cl	H	O	205	99,0
22.	2-F	H	6-F	Cl	Cl	H	S	141	91,5
23.	2-Cl	H	6-F	Cl	Cl	H	S	198	93,5
24.	2-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	H	O	183	85,0
25.	2-F	H	6-F	CH ₃	CH ₃	H	O	180–182	95,0
26.	2-Cl	H	6-F	CH ₃	CH ₃	H	O	181	92,5
27.	2-F	H	6-F	CH ₃	CH ₃	H	S	141	85,0
28.	2-Cl	H	6-F	CH ₃	CH ₃	H	S	125	100,0
29.	2-Cl	H	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	S	163	81,5
30.	2-Cl	H	H	CF ₃	CF ₃	H	O	146	97,5
31.	2-F	H	6-F	CF ₃	CF ₃	H	O	165	86,5
32.	2-Cl	H	6-F	CF ₃	CF ₃	H	O	172	72,5
33.	2-Cl	4-F	H	CF ₃	CF ₃	H	O	151	83,0
34.	2-F	H	6-F	CF ₃	CF ₃	H	S	147	73,5

196.032

A (IX) általános képletű kiindulási vegyületek előállítását az alábbi példákkal szemléltetjük.

1A. példa

6-Hidroxi-2,2,3,3-tetrafluor-1,4-benzodioxén előállítása [(2) képletű vegyület]

2400 ml ecetsav és 290 ml tömény kénsavoldat elegyéhez 316 g 6-amino-2,2,3,3-tetrafluor-1,4-benzodioxént adunk és az elegyet 5 °C-ra hűtjük. Ezután 102 g nátrium-nitrit 360 ml vízzel készült oldatával diazotálunk, az oldat hozzáadása után 30 percen át 20 °C-on, majd 30 percen át 50 °C-on keverjük az elegyet.

A diazóniumsó elbontására 2900 ml 50%-os kénsavoldat, 220 g réz(II)-szulfát · 5H₂O és 14 g réz(II)-oxid visszafolyató hűtő alatt forralt elegyéhez csepegtetjük a fenti diazóniumsó-oldatot. A keletkező fenolszármazékot vízgőzdesztillálással azonnal eltávolítjuk az elegyből. A fenolszármazékot a desztillátumból diklór-metánnal extraháljuk, és a szerves fázist szárítjuk és ledesztilláljuk.

230 g (72%) cím szerinti terméket kapunk, forráspontja 102–103 °C (2×10³ Pa nyomáson), olvadáspontja 60–62 °C.

2A. példa

6-Hidroxi-3-klór-2,2,3-trifluor-1,4-benzodioxén előállítása [(3) képletű vegyület]

Az 1A. példában leírtak szerint járunk el, kiindulási anyagként 6-amino-3-klór-2,2,3-trifluor-1,4-benzodioxént használunk. A cím szerinti termék forráspontja 112–115 °C (2×10³ Pa nyomáson).

2B. példa

6- és 7-Hidroxi-2,2,3-trifluor-1,4-benzodioxén elegyének előállítása

6- és 7-Amino-2,2,3-trifluor-1,4-benzodioxén 50:50 arányú elegyéből kiindulva az 1A. példa szerinti eljárással a cím szerinti elegyet kapjuk, a termék forráspontja 91 °C (1×10³ Pa nyomáson).

A (VII) általános képletű vegyületek előállítását az alábbi példákkal szemléltetjük.

1B. példa

2,2,3,3-Tetrafluor-6-(4-nitro-fenoxi)-1,4-benzodioxén előállítása [(4) képletű vegyület]

3,15 g 2,2,3,3-tetrafluor-6-hidroxi-1,4-benzodioxén 200 ml dimetil-szulfoxiddal készült oldatához 8,2 g kálium-hidroxid-por 15 ml dimetil-szulfoxiddal készült oldatát adjuk, és az elegyet szobahőmérsékleten 1 órán át keverjük. Az oldathoz 18,9 g 4-nitro-klór-benzolt adunk, és az elegyet 14 órán át 110–120 °C-on keverjük. Az elegyhez lehűlés után 1,5 l vizet adunk, és az oldatot háromszor 25 ml etilén-kloriddal extraháljuk. Az egyesített etilén-kloridos extraktumokat vízzel kétszer mossuk, végül szárítjuk. A szárított oldatot vákuumban bepároljuk, a visszamaradó olajat hideg petroléterrel eldörzsölve kristályos anyagot kapunk. 31,7 g cím szerinti terméket kapunk, olvadáspontja 64 °C.

A fentiek szerint eljárva állítjuk elő a 2. táblázatban ismertetett (XII) általános képletű vegyületeket is.

2. táblázat

(XII) általános képletű vegyületek fizikai állandói és hozama

Példa száma	R ⁴	R ⁵	Olvadáspont (°C) vagy n _D ²⁰	Hozam (%)
2B.	H	H	64	76
3B.	CH ₃	H	81	72,5
4B.	CF ₃	H	1,5015	91,5
5B.	Cl	Cl	61	85,5
			1,5515	
6B.	CH ₃	CH ₃	111	78
7B.	CF ₃	CF ₃	1,4750	89,5

A (II) általános képletű vegyületek előállítását az alábbi példákkal szemléltetjük.

1C. példa

2,2,3,3-Tetrafluor-6-(4-amino-fenoxi)-1,4-benzodioxén előállítása [(5) képletű vegyület]

29,3 g 4-(2,2,3,3-tetrafluor-benz-1,4-dioxén-6-oxi)-nitro-benzolt 250 ml etanolban oldunk. Az oldathoz 10–20 °C-on 92 g ón(II)-klorid · 2H₂O 108 ml tö-

50

mény sósavoldattal készült oldatát csepegtetjük. Az elegyet 4 órán át 80 °C-on keverjük, majd lehűtjük. 180 g nátrium-hidroxidot tartalmazó 1,5 l jeges vízzel keverjük. A kapott elegyet etilén-kloriddal többször extraháljuk, majd az egyesített extraktumokat vízzel mossuk. Az etilén-kloridos oldatot szárítjuk, végül az oldószert vákuumban elpárologtatjuk.

55

24,4 g cím szerinti terméket kapunk, olaj formájában, törésmutatója: n_D²⁰ = 1,5332.

A fentiek szerint eljárva állítjuk elő a 3. táblázatban ismertetett (XIII) általános képletű vegyületeket is.

60

3. táblázat

(XIII) általános képletű vegyületek fizikai állandói és hozama

Példa száma	R ⁴	R ⁵	Olvadáspont (°C) vagy n _D ²⁰	Hozam (%)
2C.	H	H	1,5332	86
3C.	CH ₃	H	80	76
4C.	CF ₃	H	1,5015	92
5C.	Cl	Cl	136	81,5
6C.	CH ₃	CH ₃	84	95,5
7C.	CF ₃	CF ₃	1,4770	83

A találmány szerinti inszekticid és akaricid készítmények előállítását az alábbi formálási példákkal szemléltetjük.

Emulziós koncentrátumok

(I) általános képletű hatóanyag emulgeátor (alkil-aril-poli-glikol-éter) 5–150 g/l
oldószer (dimetil-formamid és/vagy N-metil-pirrolidon) 5–200 g/l
1 literre

A) példa

1., 2., 3., 6., 7., vagy 19. példa szerint előállított vegyület 5 g/l
emulgeátor 50 g/l
N-metil-pirrolidon 1 literre

Szuszpenziós koncentrátum

(I) általános képletű hatóanyag 5–70 tömeg%
diszpergálószer vagy emulgeátor, illetve ezek elegye 1–15 tömeg%
etilenglikol, glicerín 0–20 tömeg%
víz 100%-ra

B) példa

6., 18. vagy 25. példa szerint előállított vegyület 20 tömeg%
diszpergálószer (alkil-aril-szulfonát) 6 tömeg%
propilenglikol 10 tömeg%
víz 74 tömeg%

Szilárd készítmények

C) példa

1., 2., 4., 6., 9., 11., 15., vagy 17. példa szerint előállított vegyület 95,0 tömeg%
akril-aril-szulfonát-nátriumsó 3,0 tömeg%
szintetikus kovács 2,0 tömeg%

D) példa

2., 3., 7., 12. vagy 28. példa szerint előállított vegyület 25,0 tömeg%
lauril-szulfonát-nátriumsó 1,5 tömeg%

alkil-aril-szulfonát-nátriumsó, kondenzátum 5,0 tömeg%
alkil-aril-poliglikol-éter 5,0 tömeg%
magnézium-szulfát 20,0 tömeg%
kaolin 43,5 tömeg%

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Inszekticid és akaricid készítmények, amelyek biológiailag aktív hatóanyagból és szilárd hordozóanyagból – előnyösen kovácsból, magnézium-szulfátból és/vagy kaolinból –, vagy cseppfolyós vivőanyagból – előnyösen dimetil-formamidból, N-metil-pirrolidonból, többértékű alkoholból és/vagy vízből – és adott esetben felületaktív anyagból – előnyösen anionos és/vagy nemionos emulgeátorból – állnak, a z z a l j e l l e m e z z e, hogy hatóanyagként 0,0001–95 tömeg% koncentrációban olyan benzoil-karbamid-származékokat tartalmaznak, amelyek (I) általános képletében

X jelentése oxigén- vagy kénatom,
R¹, R² és R³ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, vagy halogénatom, a z z a l j e l l e m e z z e, hogy egy szubsztituens jelentése mindig hidrogénatomtól eltérő, és mindhárom szubsztituens egy időben nem jelenthet halogénatomot, és

R⁴ és R⁵ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy trifluor-metil-csoport.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmények, a z z a l j e l l e m e z z e, hogy hatóanyagként olyan benzoil-karbamid-származékokat tartalmaznak, amelynek (I) általános képletében

X jelentése oxigén- vagy kénatom,
R¹ jelentése halogénatom,
R² és R³ egyike hidrogénatomot, a másik halogénatomot jelent, és

R⁴ és R⁵ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy trifluor-metil-csoport.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmények, a z z a l j e l l e m e z z e, hogy hatóanyagként olyan benzoil-karbamid-származékokat tartalmaznak, amelynek (I) általános képletében

X jelentése oxigén- vagy kénatom, előnyösen oxigénatom,

R¹ jelentése fluor-, klór-, brómatom,
R² és R³ egyike hidrogénatomot, a másik fluor- vagy klóratomot jelent, és

196.032

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, fluor-, klóratom, metil- vagy trifluor-metil-csoport.

4. Eljárás az (I) általános képletű benzoil-karbamid-származékok – a képletben

X jelentése oxigén- vagy kénatom,

R^1 , R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, vagy halogénatom, azzal a megkötéssel, hogy egy szubsztituens jelentése mindig hidrogénatomtól eltérő, és mindhárom szubsztituens egy időben nem jelenthet halogénatomot, és

5

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy trifluor-metil-csoport – előállítására, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy egy (II) általános képletű anilinszármazékot – a képletben

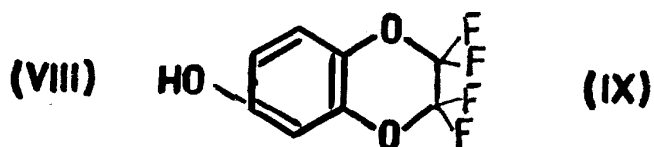
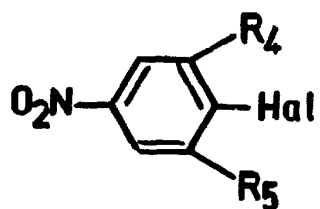
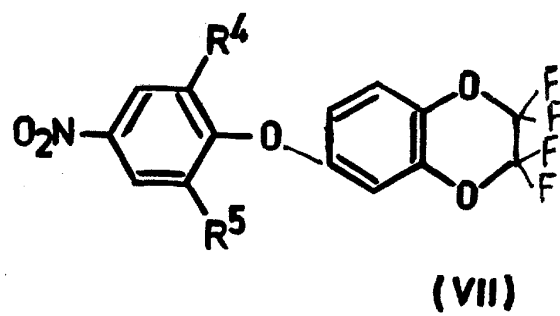
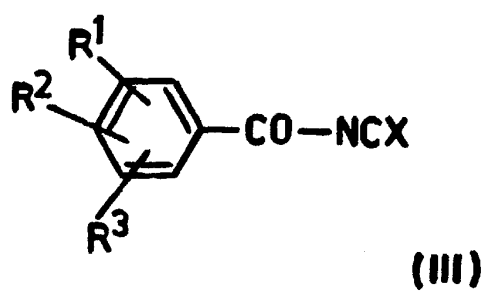
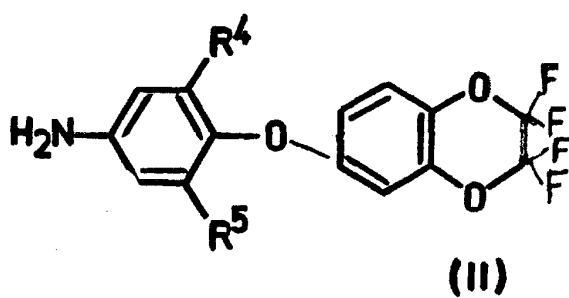
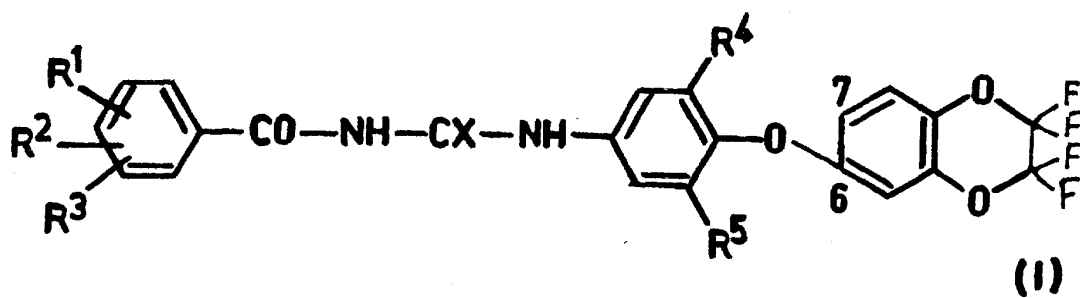
10

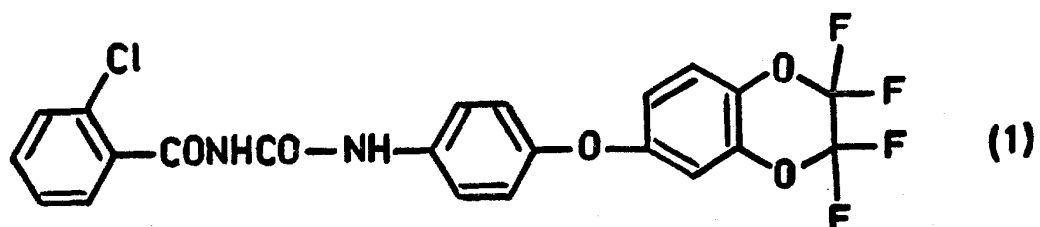
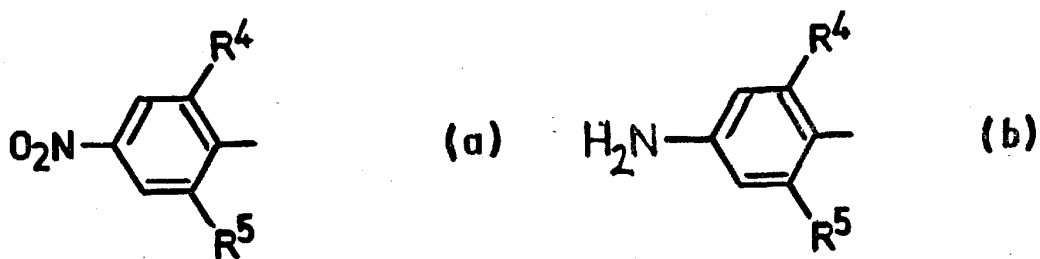
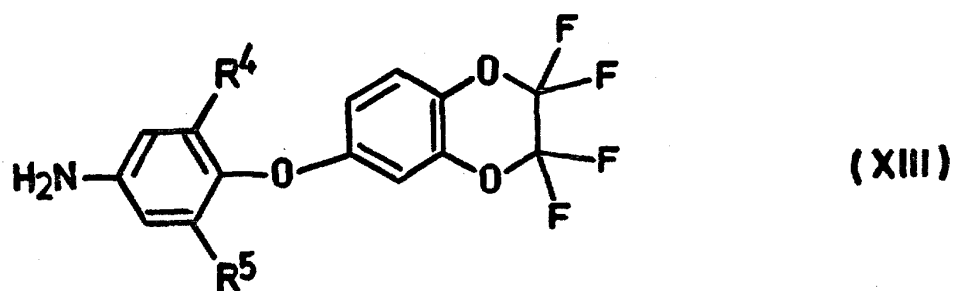
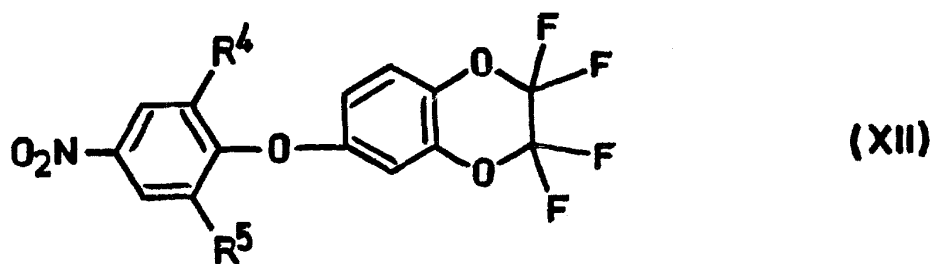
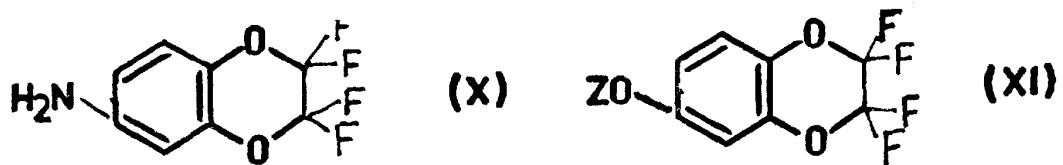
R^4 és R^5 jelentése a tárgyi körben megadott – egy (III) általános képletű benzoil-izo(tio)cianát-származékkal – a képletben X, R^1 , R^2 és R^3 jelentése a tárgyi körben megadott – reagáltatunk, adott esetben hígítószer jelenlétében.

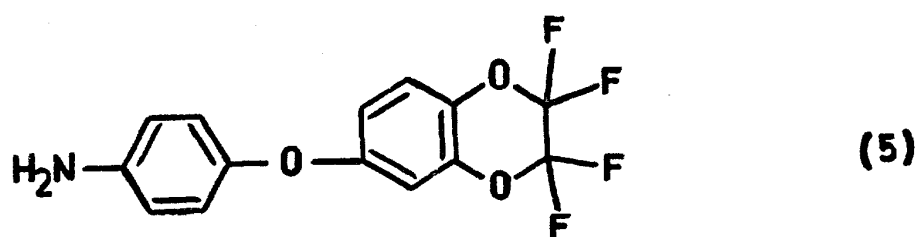
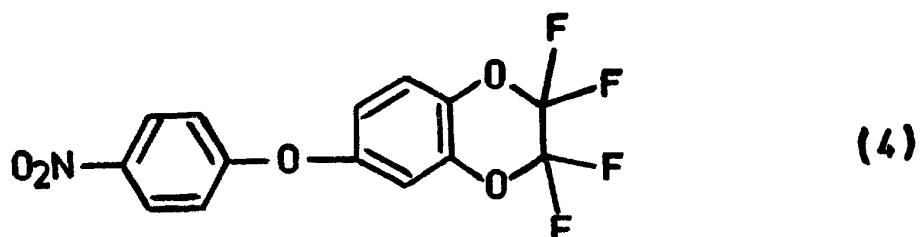
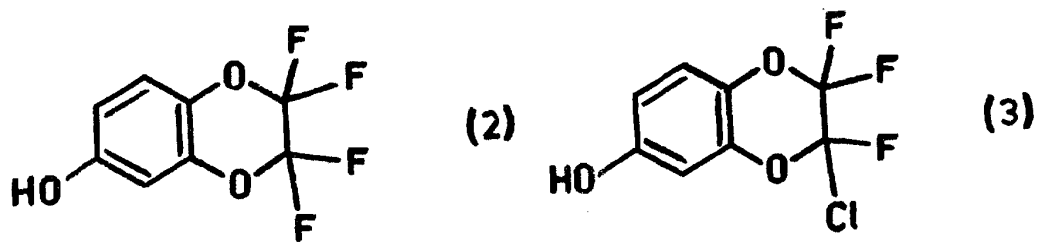
3 db rajz

Kiadja: Országos Találmány Hivatal
Felelős kiadó: Himer Zoltán o.v.

KÓDEX







1. reakcióvázlat

