

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61060

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.X.1965 (P 111 121)

Pierwszeństwo: 08.X.1964 Szwajcaria

Opublikowano: 10.XII.1970

Kl. 45 1, 9/20

MKP A 01 n, 9/20

UKD 632.951.2:
:547.23

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Środek do tępienia szkodników

1
Przedmiotem wynalazku jest środek do tępienia szkodników, który jako substancję czynną zawiera karbaminian o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, niższy rodnik alkilowy albo niższy rodnik alkenylowy, X_1 i X_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, grupę nitrową lub chlorowec i w którym R oznacza ugrupowanie o wzorze 2, 3, 4, 5 lub 6, umiejscowione w położeniu orto lub meta do grupy karbamoiloksyłowej, przy czym zwłaszcza trzy ostatnie z wymienionych ugrupowań to jest o wzorze 4, 5 lub 6 mogą zawierać jeszcze rodniki alkilowe, chlorowcoalkilowe lub grupy nitrowe.

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

Nowe karbaminiany o ogólnym wzorze 1 można wytwarzać poddając reakcji fenol o wzorze 7, w którym X_1 , X_2 i R mają wyżej podane znaczenie, z pochodną kwasu węglowego i aminą o wzorze $HN R_1 R_2$, w której R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie.

Reakcję tę można prowadzić w zasadzie w dowolnej kolejności, zależnej w niewielkim stopniu od budowy produktu końcowego, np. fenol o wzorze 8 ewentualnie w postaci soli metalu alkalicznego można poddać reakcji z fosgenem, po czym otrzy-

2
maną pochodną chlorowęgla lub węglanu poddać reakcji z aminą o wzorze $HN R_1 R_2$.

Można jednak również najpierw aminę $HN R_1 R_2$ poddać reakcji z fosgenem, a otrzymany chlorek kwasu karbaminowego lub odpowiedni izocyjanian, 5 wytwarzany w łatwy sposób jeśli R_1 lub R_2 oznacza wodór, poddać reakcji z fenolem o wzorze 7, jak również można uretan, korzystnie alkilouretan, stanowiący pochodną aminy o wzorze $NH R_1 R_2$ 10 poddać reakcji przeestryfikowania z pochodną fenolu o wzorze 7.

Również możliwe jest acetalizowanie pochodnej fenolu o wzorze 7, w którym X_2 , X_1 i R mają wyżej 15 podane znaczenie, przy czym reakcję prowadzi się za pomocą jedno lub dwuwartościowych alkoholi, w obecności katalizatorów.

W przypadku stosowania alkoholi jednowartościowych otrzymuje się acetale lub tioacetale o otwartym 20 łańcuchu, natomiast z reakcji z alkoholami dwuwartościowymi acetale cykliczne np. przy stosowaniu 1,2-glikoli otrzymuje się pochodne dioksolonyłowe, natomiast 1,3-glikole dają pochodne dioksanyłowe.

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

Niektóre fenole o wzorze 7 są opisane w literaturze, niektóre zaś są związkami nowymi, przy czym 30 związki te wytwarza się w zasadzie za pomocą ace-

talizowania odpowiednich aldehydów, prowadzonego w obecności katalizatorów jak np. ZnCl_2 .

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

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

Spośród alkoholi i merkaptanów odpowiednich do wytwarzania fenoli o wzorze 7 należy wymienić: metanol, etanol, propanol, izopropanol, alkohol allilowy, alkohol propargilowy, 2-metoksy-etanol, 2-metylomerkaptanoetanol, 2-chloroetanol, 2-bromoetanol, 2-hydroksyetantiol, merkaptany: metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butyłowy, allilowy, chloroallilowy, dwuchloroallilowy, propargilowy, 2-metoksyetantiol, 2-metylomerkaptanoetantiol; glikol etylenowy, rac. 1,2-propandiol; (+) -1,2-propandiol; (—) -1,2-propandiol, 3-fluoro-1,2-propandiol; 3-chloro-1,2-propandiol, 3-bromo-1,2-propandiol; 3-jodo-1,2-propandiol; 3-metoksy-1,2-propandiol; 3-etoksy-1,2-propandiol; 3-izopropoksy-1,2-propandiol; 3-alliloksy-1,2-propandiol; 3-metallililoksy-1,2-propandiol; 3-propargiloksy-1,2-propandiol; 3-acetoksy-1,2-propandiol; 3-metylomerkaptano-1,2-propandiol; 3-chloroallilmerkaptano-1,2-propandiol, gliceryna; 1,3-propandiol; 2-chloro-1,3-propandiol; 2-bromo-1,3-propandiol, 2-nitro-1,3-propandiol; (+) -1,2-butandiol, (—) -1,2-butandiol; rac. 1,2-butandiol; 1,3-butandiol; 1,4-butandiol; mezo-2,5-butandiol; (—) -2,3-butandiol; (+) -2,3-butandiol; 1-buten-3,4-diol; 2-buten-1,4-diol; 2-hydroksymetylo-2-propen-1-ol; 2-hydroksymetylo-2-buten-1-ol; 2-metylo-1,2-propandiol; 3-chloro-2-metylo-1,2-propandiol; 3-chloro-2-chlorometylo-1,2-propandiol; 2-metylo-1,3-propandiol; 2-nitro-2-metylo-1,3-propandiol; 1,2-pentandiol; 1,3-pentandiol; 2,3-pentandiol; 2,4-pentandiol; 1-penten-3,4-diol; 2-metylo-1,2-butandiol; 2-metylo-1,3-butandiol; 2-metylo-2,3-butandiol; 2-metylo-2,4-butandiol; 2-metylo-3,4-butandiol; 2-etylo-1,3-propandiol; 1,4-dwuchloro-2-metylo-2,3-butandiol; 4-bromo-2-metylo-2,3-butandiol; 4-jodo-2-metylo-2,3-butandiol; 2,2-dwumetylo-1,3-propandiol; 2,2-dwuchlorometylo-1,3-propandiol; 2,4-heksandiol; 2-metylo-2,3-pentandiol; 3-metylo-2,4-pentandiol; 2,2-dwumetylo-3,4-butandiol; 1,5-heksadien-3,4-diol; 1,2-etanodwutiol; 2-etanol-1-tiol; 1,2-propanodwutiol; 2-propanol-1-tiol; 3-chloro-2-propanol-1-tiol; 3-propanol-1-tiol; 1,3-propanodwutiol; 1,2-butanodwutiol; 2,3-butanodwutiol; 2,2-dwumetylo-1,3-propanodwutiol itd.

Aromatyczne aldehydy potrzebne do wytwarzania fenoli o wzorze 7 metodą acetalizacji lub tioacetalizacji są w większości znane, częściowo są także nowe. Otrzymuje się je w znany sposób z o-lub m-hydroksybenzaldehydów (porównaj np.

Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, tom 7, część 1, Stuttgart 1954).

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

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

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

Nadaje się on nie tylko do zastosowania jako herbicydy lecz zastosowany w stężeniu nie powodującym wystąpienia zjawisk fitotoksycznych, wykazuje w dziedzinie ochrony roślin nadzwyczajne działanie na szkodliwe mikroorganizmy, np. grzyby, jak np. *Altenaria solani*, *Phytophthora infestans* i *Septoria apii* jak też na szkodliwe owady, roztocza, nicienie i ich jaja względnie larwy.

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

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

Wodne preparaty przygotowuje się korzystnie przez dodanie wody do koncentratów emulsji, past lub dających się zwiłżać proszków do rozpylania. Jako środki emulgujące lub dyspergujące można stosować środki niejonowe, np. produkty kondensacji alifatycznych alkoholi, amin lub kwasów karboksylowych z długołańcuchowym rodnikiem węglowodorowym o około 10–20 atomach węgla z tlenkiem etylenu takie jak produkt kondensacji

alkoholu oktadecylowego z 25—30 molami tlenu etylenu lub technicznej oleiloaminy z 15 molami tlenu etylenu lub merkaptanu dodecylowego z 12 molami tlenu etylenu.

Środków anionoaktywnych środków emulgujących, które można stosować do otrzymywania rozтворów insektycydów wymienia się: sól sodową estru kwasu siarkowego z alkoholem dodecylowym, sól sodową kwasu dodecylbenzenosulfonowego, sól potasową lub trójetanolaminową kwasu olejowego lub abietynowego albo mieszaniny tych kwasów, lub sól sodową sulfokwasów naftowych. Jako kationocząynnne środki dyspergujące stosować można czwartorzędowe związki amoniowe, jak bromek cetylopirydynowy lub chlorek dwuoksyetylobenzylododecylamoniowy.

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

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

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

Jako przykłady związków o wzorze 1 stanowiących składnik czynny środka według wynalazku można wymienić następujące:

- 1) o-(1,3-dioksolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 111—114°C
- 2) o-(4-metylo-1,3-dioksolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura wrzenia 85°C/0,03 mm Hg
- 8) o-(4,5,6-trójmetylo-1,3-dioksanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura wrzenia 70—105°C
- 4) o-(4-chlorometylo-1,3-dioksolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura wrzenia 111—114°C/ρ—3 mm Hg
- 5) o-(1,3-dioksanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 125—127°C
- 6) o-(4-metylo-1,3-dioksanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 146—148°C
- 7) o-(5-5-dwumetylo-1,3-dioksanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 122—124°C
- 8) o-(4,5,6-trójmetylo-1,3-dioksanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 118—136°C

- 9) o-(5-metylo-5-nitro-1,3-dioksanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 131—133°C
- 10) o-(1,3-dioksepen-5-ylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 94—95°C
- 11) o-(1,3-dioksolanylo-2)-m'-metylofenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 96—99°C
- 12) o-(1,3-dioksolanylo-2)-p-metylofenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 104—106°C
- 13) p-chloro-o-(1,3-dioksolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 109—112°C
- 14) o-(4-metylo-1,3-dioksolanylo-2)-m i m'-chloro-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia około 90—100°C
- 15) p-bromo-o-(1,3-dioksolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 107—109°C
- 16) o,p-dwubromo-o'-(1,3-dioksolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 135—139°C
- 17) o,p-dwunitro-o'-(1,3-dioksolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 149—155°C
- 18) m-(1,3-dioksolanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 73—77°C
- 19) m-(4,5-dwumetylo-1,3-dioksylanylo-2)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura wrzenia 115°C/0,1 mm Hg
- 20) o-(dwuetyloksymetylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 92—93°C
- 21) o-(dwumetoksymetylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 62—64°C
- 22) m-(dwumetylomerktometylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 70°C
- 23) o-(dwumetylomerktometylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 41—45°C
- 24) o-(dwuetylomerktometylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 41—45°C
- 25) o-(dwuizopropylomerktometylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, olej
- 26) o-(dwu-n-butylomerktometylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, olej
- 27) p-bromo-o-(dwumetylomerktometylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 83—85°C
- 28) o'-metoksy-o-(dwumetylomerktometylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia 90—91°C
- 29) o'-p-dwunitro-o-(dwumetylomerktometylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, temperatura topnienia około 185°C
- 30) o-(etylomerktometylo)-fenylo-N-metylokarbaminian, olej
- 31) o,p-dwunitro-o'-(1,3-dioksolanylo-2)-fenylo-N,N-dwumetylokarbaminian, temperatura topnienia 141—142°C
- 32) o-(dwumetylomerktometylo)-fenylo-N,N-dwumetylokarbaminian, lepki olej.

Przykład I. Otrzymywanie środków do opylania: Jednakowe części substancji czynnej, jednej z wyżej wymienionych, miesza się z taką samą ilością strąconego kwasu krzemowego i dokładnie miele. Przez mieszanie z kaolinem lub talkiem

można wytworzyć środki do opylania o pożądanym stężeniu substancji aktywnej. Na ogół wytwarza się preparaty o korzystnej zawartości 1–5% substancji czynnej.

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

50	części wagowych	substancji czynnej
20	"	" Hisil'u (kwasu krzemowego o wysokim stopniu adsorpcji)
25	"	" Bolus'u (kaolinu)
3,3	"	" produktu reakcji p-trzeciorzęd.-oktylofenolu i tlenu etylenu
1,5	"	" (soli sodowej kwasu 1-benzyl-2-stearylo-benzimidazolo-6,3'-dwusulfonowego).

Otrzymywanie koncentratu zdatnego do emulgowania: Substancje czynne można stosować w roztworze wodnym uzyskiwanym przez rozcieńczenie koncentratu wytwarzanego przez zmieszanie.

20	części wagowych	substancji czynnej
70	"	" ksylenu
10	"	" mieszaniny produktu reakcji alkilofenolu z tlenkiem etylenu i dodecylobenzenosulfonianu wapnia.

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

Przykład II. Substancję czynną wymienioną w punkcie 1 powyższej tablicy i dla porównania substancję czynną Carbaryl (n-metylokarbaminian-1-naftyłowy) badano na działanie kontaktowe na muchach domowych i wołku zbożowym. Wykazała ona w porównaniu z Carbarylem znacznie silniejsze działanie kontaktowe na owady.

W stężeniu 0,04% zastosowana przeciw mszycom (*aphis fabae*) na młodych roślinach fasoli, substancja czynna, wymieniona w punkcie 1) spowodowała zupełne zniszczenie owadów po 2 dniach. Wykazuje ona dobre własności dyfuzyjne i wyraźne działanie układowe podczas gdy w tych testach Carbaryl nie działa wcale.

Wymieniona substancja czynna działa w stężeniach granicznych 1,2 ppm przeciw larwom *Aedes* (24 godziny).

Badano również działanie tego związku w postaci pyłu w stosunku do różnych szkodników (1%,

2 g/m² = 20 kg/ha), przy czym otrzymano następujące wartości:

	po 6 godzinach	po 24 godzinach
Periplaneta am.	100% śmiertelności	—
5 Phyllo-dronia germ.	100%	—
Porcoellio scaber	100%	—
Formica rufa	—	100% śmiertelności

Test wzrostowy na larwach *Periplaneta americana* podczas 24-godzinnej kontroli wykazał w porównaniu z różnymi estrami kwasu fosforowego, znajdującymi się w handlu następujące stężenia graniczne dla substancji czynnej, w γ (zwierzę):

Ester kwasu fosforowego	I	6
"	II	13
"	III	9

Substancja czynna wymieniona w punkcie 1 (wyżej podanej tablicy)

I = tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(3-metylo-4-nitrofenylu)

20 II = fosforan 0,0-dwumetylo-0-(1-chloro-1-N-dwuetylokarbaminyl-1-propen-2-ylu)

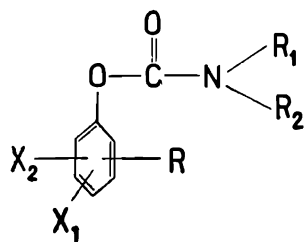
III = tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(4-metylomer-kapto-3-metylofenylu).

Substancja czynna wymieniona w punkcie 1 tablicy na str. 8 jest aktywna również w stosunku do 25 przedziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*).

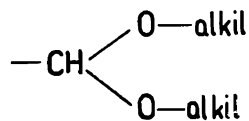
W tekście opartym na badaniu ubytku na liściach (*Frasstest*), wymieniona substancja czynna wykazuje dobre działanie w stosunku do *Carausius*, 30 średnie do dobrego w stosunku do *Prodenia* jak też całkiem dobre działanie w stosunku do *Gastroides*.

Zastrzeżenie patentowe

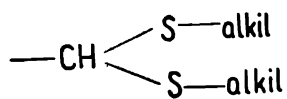
35 Środek do tępienia szkodników, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera karbaminian o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ i R₂ są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, niższy rodnik alkilowy albo niższy rodnik alkenylowy, X₁ i X₂ są 40 jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, grupę nitrową lub chlorowec, zwłaszcza chlor, brom lub jod, i w którym R oznacza ugrupowanie o wzorze 2, 3, 4, 5 lub 6, umiejscowione w położeniu orto lub meta do grupy 45 karbamoiloksyłowej, przy czym zwłaszcza trzy ostatnie z wymienionych ugrupowań, to jest o wzorze 4, 5 lub 6 mogą zawierać jeszcze rodniki alkilowe, chlorowcoalkilowe i/lub grupy nitrowe.



Wzór 1



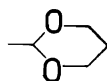
Wzór 2



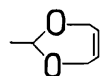
Wzór 3



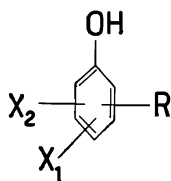
Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7