

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69096

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 451,9/20

Zgłoszono: 03.IV.1969 (P 132 762)

Pierwszeństwo: 04.IV.1968 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A01n 9/20

Opublikowano: 31.XII.1973

Współtwórcy wynalazku: Ingeborg Hammann, Peter Hoffmann, Helmut
Kleimann, Dieter Marguarding, Klaus Offer-
mann, Ivar Ugi, Günter Unterstenhöfer

Właściciel patentu: Bayer A.G., Leverkusen (Niemiecka Republika
Federalna)

Środek roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek roztoczobójczy, zawierający jako substancję czynną nowe etery izocyjanodwufenylowe.

Jak wiadomo izonitryle aromatyczne wykazują właściwości roztoczobójcze (opis patentowy NRF nr 1 209 798). Z tych znanych izonitryli szczególnie silnym działaniem roztoczobójczym odznacza się eter 4-izocyjanofenyłowododecyłowy, eter 2-izocyjano-4,6-dwuchlorodwufenyloowy i tioeter 2-izocyjanodwufenyloowy.

Stwierdzono, że nowe etery izocyjanodwufenylo-
we o ogólnym wzorze 1, w którym Alk oznacza
rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, X oznacza
atom siarki lub tlenu, R oznacza atom chlorowca,
rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę
alkoksylową o 1—4 atomach węgla, a n oznacza 0,
1 lub 2, wykazują silne właściwości roztoczobójcze.

Etery izocyjanodwufenylo-
we o ogólnym wzorze 1
otrzymuje się przez reakcję formamidów o wzorze 2, w którym Alk, X i R mają wyżej podane zna-
czenie, ze środkami odszczepiającymi wodę w
obecności zasad.

Etery izocyjanodwufenylo-
we o wzorze 1 wyka-
zują niespodziewanie znacznie silniejsze działanie
roztoczobójcze od znanych izonitryli aromatycz-
nych, które są najbliższymi pod względem che-
micznym substancjami czynnymi o tym samym kie-
runku działania.

Jeżeli jako substancję wyjściową stosuje się tio-
eter 4-formyloamino-4'-III-rzęd. butylodwufenylo-

2

wy, reakcja przebiega według przedstawionego na
rysunku schematu.

W eterach izocyjanodwufenylo-
wych wzorze 1 R korzystnie oznacza chlor, brom lub
fluor, rodnik metylowy, etylowy, grupę metoksylo-
wą lub etoksyłową, a Alk oznacza rodnik butylo-
wy, szczególnie III-rzęd. butylowy i metylowy. Sto-
sowane jako substancje wyjściowe formamidy o
wzorze 2 są tylko częściowo znane. Nowe forma-
midy można otrzymywać w prosty sposób, według
znanych metod, z odpowiednich znanych amin. Na
przykład aminy gotuje się w ciągu 1—10 godzin
w kwasie mrówkowym; po zateżeniu otrzymuje się
bepośrednio krystaliczne formamidy. Można rów-
nież traktować aminy w obojętnym rozpuszczalni-
ku, takim jak chlorek metylenu, w ciągu 1—10 go-
dzin, w temperaturze 0—80°C, mieszaniną bezwod-
nika octowego i kwasu mrówkowego. Tak otrzy-
mywane formamidy przemycia się rozcieńczonym
wodnym roztworem sody i suszy.

Przy wytwarzaniu eterów izocyjanodwufenylo-
wych można stosować rozpuszczalniki, takie jak
węglowodory, na przykład benzen i benzyna, chlo-
rowane węglowodory, na przykład chlorek mety-
lenu, etery, na przykład dioksan i estry, na przy-
kład ester etylowy kwasu octowego.

Jako środek odszczepiający wodę stosuje się
zwłaszcza fosgen, można jednak stosować inne
chłorki kwasowe, takie jak tlenochlorek fosforu,
chlorek benzenosulfonylu i chlorek cyjanurowy.

Jako zasady stosuje się pirydynę, trójetiloaminę lub trzeciorzędowy butylan potasu. Reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze od -20 do $+100^{\circ}\text{C}$, zwłaszcza $0-50^{\circ}\text{C}$.

Korzystnie otrzymuje się etery izocyjanodwufenylowe przez reakcję formamidów wstępnie z trójetiloaminą w chlorku metylenu i wprowadzanie fosgenu do tej mieszaniny.

Dalszą przeróbkę prowadzi się w znany sposób, na przykład do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się amoniak, oddziela się wytrącony chlorek amonu i zateża roztwór.

Środek według wynalazku przy niewielkiej toksyczności dla ciepłokrwistych i małej fitotoksyczności wykazują silne właściwości roztoczobójcze. Działanie ich następuje szybko i utrzymuje się przez dłuższy czas. Środki te można więc z powodzeniem stosować do zwalczania roztoczy.

Środek według wynalazku zwalczają głównie przedziorkowate (Tetranychidae), takie jak przedziorek chmielowiec (Tetranychus urticae) i przedziorek owocowiec (Panonychus ulmi); szpecielowate, takie jak szpeciel porzeczkowy (Eriophyes ribis) i roztocza różnopazurkowate, takie jak Tarsanemus pallidus, oraz kleszcze.

Środek według wynalazku wykazuje ponadto właściwości grzybobójcze.

Substancje czynne środka według wynalazku można przeprowadzać w zwykle stosowane preparaty, takie jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Wytwarza się je w znany sposób, na przykład przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie przy użyciu środków powierzchniowo-czynnych, a więc środków emulgujących i/lub dyspergujących. W przypadku użycia jako rozcieńczalnika wody można na przykład stosować także rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki wchodzi w rachubę węglowodory aromatyczne, takie jak ksylene i benzen, chlorowane węglowodory aromatyczne, takie jak chlorobenzeny, parafiny, jak frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak metanol i butanol, silnie polarne rozpuszczalniki, jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz woda. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, jak kaoliny, tlenki glinowe, talk i kreda, syntetyczne mączki mineralne, jak silnie zdyspergowany kwas krzemowy i krzemiany; jako środki emulgujące stosuje się emulgatory niejonowe i anionowe, takie jak estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, etery politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, na przykład alkiloarylowe etery poliglikoli, alkilosulfoniany i arylosulfoniany. Jako środki dyspergujące stosuje się na przykład ligninę, ługi posulfitowe i metylocelulozę.

Substancje czynne środka według wynalazku mogą występować w preparatach w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi.

Preparaty zawierają na ogół $0,1-95\%$ wagowych, a zwłaszcza $0,5-90\%$ wagowych substancji czynnej.

Substancje czynne można stosować jako takie, w postaci koncentratów, albo przyrządzonych z nich form użytkowych, takich jak gotowe do użyt-

ku roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Stosowanie następuje w zwykły sposób, na przykład przez rozpryskiwanie, skrapianie, polewanie, rozpylanie i posypywanie.

Stężenie substancji czynnej w postaciach użytkowych może się wahać w szerokim zakresie. W zwykle stosowanych preparatach stężenie to wynosi $0,0001-10\%$ wagowych, zwłaszcza $0,0005-5\%$ wagowych. W preparatach specjalnych, na przykład stosowanych w procesie ULV (ultra low volume), stężenia substancji czynnej wynoszą $40-95\%$ wagowych.

Następujący przykład ilustruje roztoczobójcze działanie środka według wynalazku,

Przykład I. Próba zwalczania Tetranychus Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu; emulgator: 1 część wagowa alkiloarylowego eteru poliglikolu. Dla otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora i rozcieńcza koncentrat wodą dożądanego stężenia. Preparatem substancji czynnej spryskuje się do wystąpienia kropli rośliny fasoli (Phaseolus vulgaris) o wysokości około $10-30$ cm. Rośliny te silnie zaraża się wszystkimi stadiami rozwoju przedziorka chmielowca (Tetranychus urticae). Po oznaczonym czasie określa się skuteczność działania preparatu substancji czynnej, obliczając ilość martwych zwierząt i stopień śmiertelności podaje w procentach. 100% oznacza, że wszystkie przedziorki zostały uśmiercone, a 0% oznacza, że żaden z przedziorków nie został uśmiercony.

Rodzaje substancji czynnych, stężenia substancji czynnych, czasokresy oceny i rezultaty podane w poniższej tablicy.

Tablica

Test z Tetranychus urticae

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności po 48 godzinach w %
Związek o wzorze 3 (znany)	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0
Związek o wzorze 4 (znany)	0,2	100
	0,02	0
Związek o wzorze 5 (znany)	0,2	80
	0,02	0
Związek o wzorze 6	0,2	100
	0,02	100
	0,002	95
Związek o wzorze 7	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności po 48 godzinach w %
Związek o wzorze 8	0,2	100
	0,02	100
	0,002	95
Związek o wzorze 9	0,2	100
	0,2	100
	0,002	100
Związek o wzorze 10	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
Związek o wzorze 11	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
Związek o wzorze 12	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100

Następujące przykłady wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład II. 190 g eteru 3-metoksy-4-formyloamino-4'-III-rzęd.butylodwufenyloвого rozprowadza się w 1 litrze chlorku metylenu i dodaje się 165 g trójetyloaminy. W temperaturze 0—10°C wprowadza się 75 g fosgenu i pozostawia na 2 godziny w temperaturze 20°C dla dokończenia reakcji. Następnie roztwór reakcyjny nasycy się amoniakiem i odsacza wytrącony chlorek amonowy. Pozostałość po zateżeniu roztworu rozprowadza się w etanolu. Otrzymuje się 100 g eteru 3-metoksy-4-izocyjano-4'-III-rzęd.butylodwufenyloвого o wzorze 8; o temperaturze topnienia 85—86°C.

Wytwarzanie formamidów: 3,8 mola kwasu mrówkowego (98%) miesza się z 1,3 mola bezwodnika kwasu octowego i po upływie pół godziny wkrapla się roztwór 1 mola aminy w 1—1,5 litra chlorku metylenu. Pozostawia się na 2—4 godzin dla dokończenia reakcji, dodaje 1 litr wody i przemywa fazę chlorku metylenu rozcieńczonym roztworem sodu. Fazę organiczną suszy się i całkowicie zateża. Krystaliczny osad ewentualnie powtórnie rozprowadza się i suszy. Wydajność wynosi 90—96% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 1400 g tioeteru 4-formyloamino-4'-III-rzęd.butylodwufenyloвого rozprowadza się w 5 litrach chlorku metylenu i dodaje 1300 g trójetyloaminy. W temperaturze 0—10°C wprowadza się 700 g fosgenu i pozostawia na 3 godziny w temperaturze 20°C dla dokończenia reakcji. Następnie roztwór reakcyjny nasycy się amoniakiem i odsacza wytrącony chlorek amonowy. Pozostałość po zateżeniu roztworu przemywa się izopropanolem. Otrzymuje się 1000 g tioeteru 4-izocyjano-4'-III-rzęd.butylodwufenyloвого o wzorze 7 o temperaturze topnienia 66—67°C.

Przykład IV. Poddając reakcji 220 g tioeteru

3-chloro-4-formyloamino-4'-III-rzęd. butylodwufenyloвого z 160 g trójetyloaminy i 75 g fosgenu, analogicznie jak w przykładzie III, otrzymuje się 130 g tioeteru 3-chloro-4-izocyjano-4'-III-rzęd.butylodwufenyloвого o wzorze 8 o temperaturze topnienia 98—99°C.

Przykład V. Poddając reakcji 5980 g tioeteru 2-formyloamino-4-metylo-4'-III-rzęd.butylodwufenyloвого z 6500 g trójetyloaminy i 3000 g fosgenu, analogicznie jak w przykładzie III, otrzymuje się 4200 g tioeteru 3-izocyjano-4-metylo-4'-III-rzęd.butylodwufenyloвого o wzorze 9 o temperaturze topnienia 98—99°C.

Przykład VI. Poddaje się reakcji 1100 g tioeteru 2,5-dwumetylo-4-formyloamino-4'-III-rzęd. butylodwufenyloвого z 1150 g trójetyloaminy i 430 g fosgenu, analogicznie jak w przykładzie III i otrzymuje się 850 g tioeteru 2,5-dwumetylo-4-izocyjano-4'-III-rzęd.butylodwufenyloвого o wzorze 10 o temperaturze topnienia 40—41°C.

Przykład VII. Poddaje się reakcji 530 g tioeteru 2-formyloamino-4-metylo-4'-metylodwufenyloвого z 525 g trójetyloaminy i 220 g fosgenu, analogicznie jak w przykładzie III, otrzymuje się 490 g tioeteru 2-izocyjano-4-metylo-4'-metylodwufenyloвого o wzorze 13 o temperaturze topnienia 59—61°C.

Przykład VIII. Poddaje się reakcji 1215 g tioeteru 4-formyloamino-4'-metylodwufenyloвого z 1020 g trójetyloaminy i 500 g fosgenu, analogicznie jak w przykładzie III i otrzymuje się 1040 g tioeteru 4-izocyjano-4'-metylodwufenyloвого o wzorze 11 o temperaturze topnienia 74—76°C.

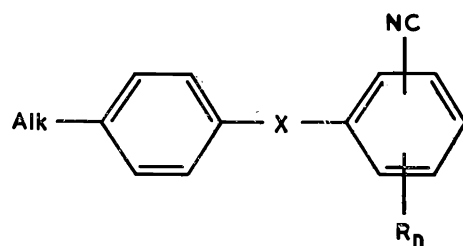
Przykład IX. Poddając reakcji 185 g tioeteru 2-formyloamino-4-chloro-4'-III -rzed.butylodwufenyloвого z 135 g trójetyloaminy i 70 g fosgenu, analogicznie jak w przykładzie III, otrzymuje się 90 g tioeteru 2-izocyjano-4-chloro-4'-III-rzęd.butylodwufenyloвого o wzorze 14 o temperaturze topnienia 79—81°C.

Przykład X. Poddając reakcji 31,5 g tioeteru 3-metoksy-4-formyloamino-4'-III -rzed.butylodwufenyloвого z 25,6 g trójetyloaminy i 11,8 g fosgenu, analogicznie jak w przykładzie III, otrzymuje się 24 g tioeteru 3-metoksy-4-izocyjano-4'-III-rzęd. butylodwufenyloвого o wzorze 12, w postaci lepkiego oleju, który zawiera w widmie w podczerwieni intensywne pasmo izocyjanowe przy 2120 cm⁻¹.

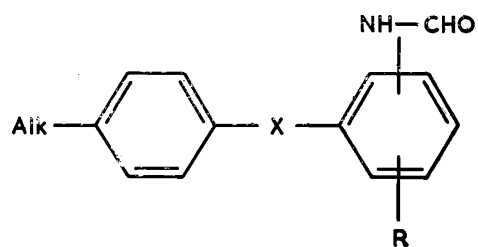
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek roztoczobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera eter izocyjanodwufenyloвого o wzorze 1, w którym Alk oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, X oznacza atom siarki lub tlenu, R oznacza atom chlorowca, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, a n oznacza 0, 1 lub 2.

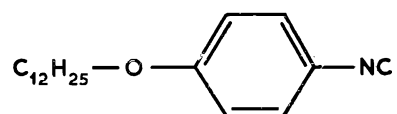
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera etery izocyjanodwufenyloвого o wzorze 1, w którym Alk, X, R i n mają wyżej podane znaczenie, otrzymane przez reakcję formamidów o wzorze 2, w którym Alk, X, R i n mają wyżej podane znaczenie ze środkami odszczepiającymi wodę w obecności zasad.



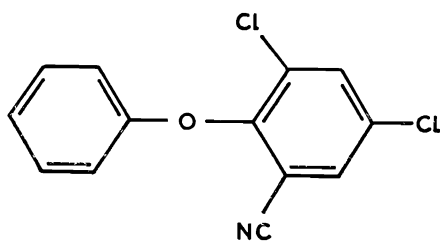
WZÓR 1



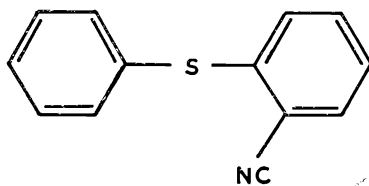
WZÓR 2



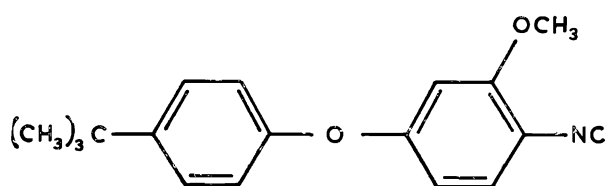
WZÓR 3



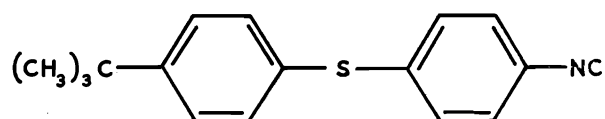
WZÓR 4



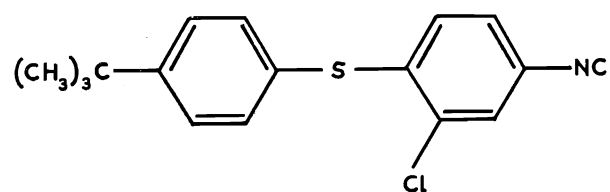
WZÓR 5



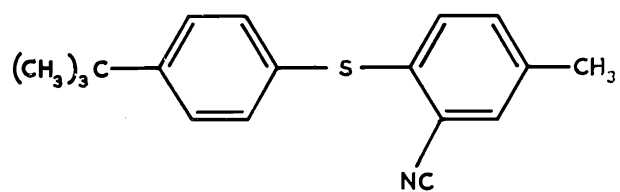
WZÓR 6



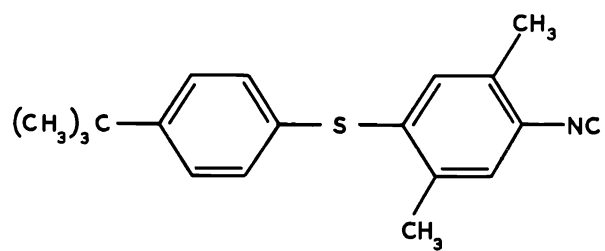
WZOR 7



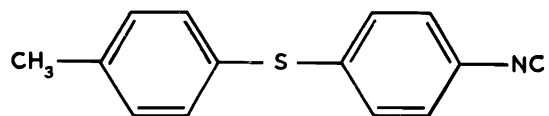
WZÓR 8



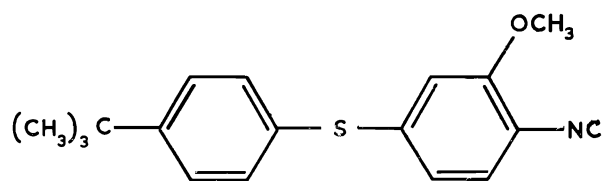
WZÓR 9



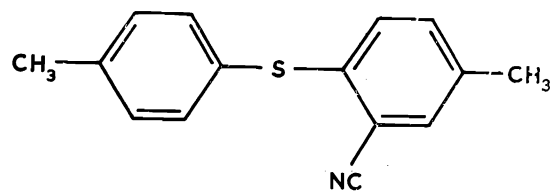
WZÓR 10



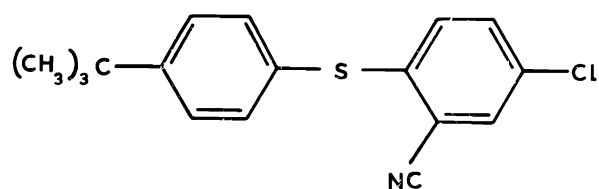
WZÓR 11



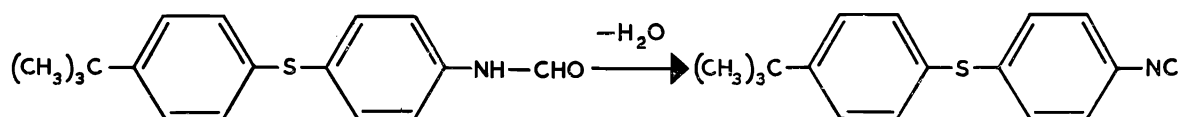
WZÓR 12



WZÓR 13



WZÓR 14



SCHEMAT