



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203175
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 145/00

(22) Přihlášeno 04 10 77
(21) (PV 3238-78)

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 83

(72)

Autor vynálezu

D'SILVA, THEMISTOCLES DAMASCENO JOAQUIM,
SOUTH CHARLESTON (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

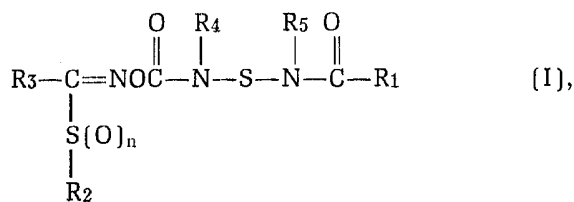
UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK (Sp. st. a.)

(54) Způsob přípravy nových N-substituovaných bis-karbamoylsulfidů

1

Vynález se týká způsobu přípravy nových N-substituovaných bis-karbamoylsulfidů, které jsou použitelné pro hubení hmyzu, roztočů nebo nematodů.

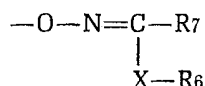
Předmětem vynálezu je způsob přípravy sloučenin obecného vzorce I,



kde

n je 1 nebo 2,

R₁ je atom fluoru nebo skupina



X je atom síry, sulfinyl nebo sulfonyl,
R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ a R₇ jsou na sobě nezávisle alkyly s 1 až 8 atomy uhlíku.

Sloučeniny podle vynálezu se vyznačují tím, že mají podstatně sníženou toxicitu pro savce a fytotoxicitu ve srovnání se známými

2

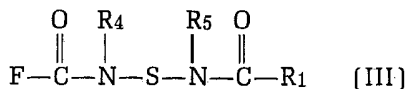
mi pesticidně účinnými sloučeninami se srovnatelným spektrem insekticidní, akaricidní a nematocidní aktivity.

Výhodné z hlediska vysokého pesticidního účinku jsou ty sloučeniny podle vynálezu, kde R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ a R₇ substituenty obsahují jednotlivě 1 až 5 atomů uhlíku. Zejména výhodnými sloučeninami jsou ty, kde R₃, R₄, R₅ a R₂ jsou methyly. Ostatní výhodné sloučeniny podle vynálezu jsou ty, kde R₁ je atom fluoru, a to z hlediska jejich další použitelnosti jako meziproductů pro přípravu pesticidně účinných sloučenin reakcí s oximy, hydroxylovanými arylsloučeninami nebo jinými sloučeninami obsahující aktivní vodík. Například O-[N-methyl-N-(N'-methyl-N'-fluorformylaminosulfonyl)karbamoyl]oxim-1-methylsulfinylacetaldehydu se může nechat reagovat s 2,2-dimethyl-2,3-dihydro-7-hydroxybenzofuranem v přítomnosti triethylaminu jako akceptoru kyseliny za vzniku N-[1-methylsulfinylacetaldehyd-O-(N'-methylkarbamoyl)oxim]-N-[2,2-dimethyl-2,3-dihydro-7-(N'-methylkarbamoyloxybenzofuran)] sulfidu odpovídající pesticidně účinné karbamátové sloučeniny.

Sloučeniny podle vynálezu se mohou připravit tak, že se sloučenina obecného vzorce II,

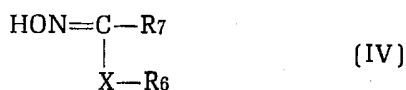


kde R_2 , R_3 a n mají výše uvedený význam, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III,



kde R_1 , R_4 a R_5 mají výše uvedený význam, načež jestliže se připravuje sloučenina vzorce I, kde R_1 má význam jiný než atom fluoru, nechá se reagovat výsledný produkt vzorce I, v němž R_1 je atom fluoru a

R_2 , R_3 , R_4 a R_5 a n mají výše uvedený význam, se sloučeninou obecného vzorce IV,



kde R_6 , R_7 a X mají výše uvedený význam, v přítomnosti alespoň jednoho ekvivalentu akceptoru kyseliny.

Reakce se provádějí tak, že se spolu smísí ekvivalentní množství reakčních složek v inertním rozpouštědle. Příklady inertních rozpouštědel použitelných při postupu podle vynálezu jsou benzen, toluen, methylenchlorid, xylén, dioxan, tetrahydrofuran apod.

Reakční teploty nejsou rozhodující a mohou se pohybovat v širokém rozmezí, závislém na reaktivitě a na termální stabilitě reakčních složek. Výhodnými reakčními teplotami jsou teploty od -30° do 100°C .

Reakční tlaky nejsou rozhodující. S výhodou se reakce běžně provádí při atmosférickém nebo autogenním tlaku.

Tyto reakce se provádějí v přítomnosti akceptoru kyseliny. Molární poměr akceptoru kyseliny je běžně ekvivalentní molárnímu poměru oximu přítomnému v reakční směsi, i když se případně může použít mírný přebytek akceptoru kyseliny. Akceptorem kyseliny může být buď organická, nebo anorganická báze.

Příklady organických bází použitelných jako akceptory kyseliny jsou terciární aminy, alkoxidy alkalických kovů apod. Příklady anorganických bází použitelných jako akceptory kyselin jsou hydroxid sodný, hydroxid draselný apod. Výhodnými akceptory kyselin jsou terciární aminy jako je triethylamin, pyridin, trimethylamin, 1,4-diazabicyklo-[2,2,2]oktan apod.

Tyto reakce se mohou provádět v homogenním (jednofázovém) systému nebo při použití anorganických bází jako akceptoru kyselin v heterogenním fázovém systému. V tomto případě se používají činidla usnadňující přenos přes povrch ve fázích, jako jsou crown ethery, kvartérní amoniové halogenidy apod. Například jestliže se použije

jako akceptoru kyseliny pevné anorganické báze v organickém médiu, použije se jako činidlo usnadňující přenos ve fázích crown ether, nebo alternativně, jestliže se tyto reakce provádějí v dvofázovém systému, který se skládá z vodného roztoku anorganické báze jako jedné fáze a z organického rozpouštědla obsahujícího rozpuštěné ostatní fáze, mohou se jako činidla usnadňující přenos ve fázích použít kvartérní amoniumhalogenidy.

Oximy používané jako reakční činidla při přípravě sloučenin vynálezu se mohou připravit řadou metod. Například 1-methylthioacetaldoxim se může připravit reakcí acetaldehydu s hydroxylaminhydrochloridem za vzniku acetaldoximu, který se pak nechá reagovat s chlorem v kyselině chlorovodíkové jako rozpouštědle za vzniku 1-chloracetaldoximu, který se pak nechá reagovat s methylmerkaptidem sodným za vzniku požadovaného aldoximu. 1-methylthioacetaldoxim se pak snadno převede na 1-methylsulfinyl a 1-methylsulfonylderiváty oxidací s perkyselinou. Výše popsaná metoda spolu s ostatními metodami pro přípravu oximů je blíže popsána v USA patentech 3 752 841, 3 726 908, 3 843 669 a v belgickém patentu 813 206 a 815 513.

Bis-[N-alkyl-N-fluorkarbonylamino]-sulfinydy použité jako reakční složky při přípravě sloučenin podle vynálezu se mohou připravit řadou metod. Jedna výhodná metoda sestává z reakce fluorovodíku s příslušně substituovaným alkylisokyanátem za vzniku odpovídajícího alkylaminokarbonylfluoridu, který se pak nechá reagovat se sulfurylchloridem (SOCl_2) v přítomnosti alespoň dvou ekvivalentů akceptoru kyseliny popsaného výše, s výhodou v inertním rozpouštědle za vzniku bis-(N-alkyl-N-fluorkarbonylamino)-sulfidu.

Následující příklady vynález blíže srozumitelně popisují.

Příklad 1

Příprava N',N'-bis-(N-methyl-N-fluorkarbonylamino)sulfidu

Do reaktoru z polypropylenu obsahujícího 80 g (4,0 mol) fluorovodíku v 1800 ml toluenu, ochlazeného na -40°C , se za míchání přikape během 20 minut 228 g (4,0 mol) methylisokyanátu. Reakční směs se nechá ohřát na 0°C a udržuje se jednu hodinu na této teplotě. Pak se přidá 60 g (2 mol) čerstvě destilovaného sulfuryldichloridu, načež se pomalu při teplotě 20 až 0°C přidá 346 g (4,4 mol) pyridinu. Po dvouhodinovém míchání při -10°C a 16hodinovém míchání při teplotě místnosti se reakční směs zředí 500 ml vody. Toluénová fáze se pak promyje (3×500 ml) vody, vysuší a destilací se získá 244 g (66 %) produktu, b. v. 55 až $57^\circ\text{C}/33$ Pa, t. t. 40 až 41°C .

Vypočteno pro $C_4H_6F_2N_2O_2S$: C 26,09, H 3,28, N 15,21,

nalezeno: C 26,19, H 3,20, N 14,79.

Příklad 2

Příprava 1-methylsulfinyl-[N-methyl-N-(N'-methyl-N'-fluorkarbonylamino)sulfenyl]karbamoyloxy]acetimidátu

K roztoku 4,0 g (0,033 mol) methylsulfinyl-N-hydroxyacetimidátu a 6,07 g (0,033 mol) N,N'-bis-(N-methyl-N-fluorkarbonylamino)sulfidu v 100 ml toluenu se za míchání přikape 3,34 g (0,033 mol) triethylaminu, rozpuštěného v 50 ml toluenu. Po míchání přes noc se pevný podíl filtruje (požadovaný materiál je kontaminován bis-karbamátem). Filtrát se promyje vodou, vysuší a zahustěním se získá 0,5 g produktu. Celková hmotnost získaného materiálu z obou podílů je 1,55 g, t. t. 120 až 125 °C (rozkl.).

IČ (KBr) 5,55 (CO), 5,78 (CO)

NMR ($CDCl_3$) δ 2,36 (s, 3H, CH_3 , 2,85 (s), 3H, CH_3SO , 3,43 (s), 6H, CH_3N .

Příklad 3

Příprava S-methyl-N-[N'-(N''-(1-methylsulfinylethylidiniminooxykarbonyl)-N''-methylaminosulfenyl]-N'-methylkarbamoyloxy]thioacetimidátu

Směs obsahující 2,42 g (0,02 mol) methylsulfinyl-N-hydroxyacetimidátu, 5,5 g (0,02 mol) S-methyl-[N-methyl-N-(N'-methyl-N'-fluorkarbonylamino)sulfenyl]karbamoyloxy]thioacetimidátu a 2,02 g (0,02 mol) triethylaminu v 100 ml toluenu se zahřívá 4 hodiny na 50 až 60 °C a pak se míchá přes noc při teplotě místnosti. Pevný podíl se odfiltruje a rozpustí v methylenchloridu. Organický roztok se promyje vodou, vysuší se a zahustí. Krystalizací zbylého oleje ze směsi ethylacetátu a methylenchloridu se získá 3,8 g pevného podílu, t. t. 140 až 141 °C.

Vypočteno pro $C_{10}H_{18}N_4O_5S_3$: C 32,34, H 4,90, N 15,12.

nalezeno: C 32,41, H 4,91, N 14,86.

Příklad 4

Příprava S-methyl-N-[N'-(N''-(1-methylsulfonylethylidiniminooxykarbonyl)-N''-methylaminosulfenyl]-N'-methylkarbamoyloxy]thioacetimidátu

K suspenzi 5,26 g (0,019 mol) asi 95 % S-methyl-[N-methyl-N-(N'-methyl-N'-fluorkarbonylamino)sulfenyl]karbamoyloxy]thioacetimidátu a 2,61 g (0,019 mol) methylsulfonyl-N-hydroxyacetimidátu v 100 ml toluenu

se za míchání přidá 1,92 g (0,019 mol) triethylaminu zředěného v 50 ml toluenu. Po tříhodinovém míchání při teplotě místnosti se pevný podíl odfiltruje. Krystalizací ze směsi chloroformu a ethylalkoholu se získá 5 g produktu t. t. 120 až 123 °C.

Vypočteno pro $C_{10}H_{18}N_4O_6S_3$: C 31,08, H 4,69, N 14,50.

nalezeno: C 30,95, H 4,79, N 14,22.

Příklad 5

Příprava 1-methyl-N-[N'-(N''-(1-methylsulfinylethylidiniminooxykarbonyl)-N''-methylaminosulfenyl]-N'-methylkarbamoyloxy]sulfinylacetimidátu

K roztoku 8,0 g (0,07 mol) methylsulfinyl-N-hydroxyacetimidátu a 6,45 g (0,035 mol) N,N'-bis-(N-methyl-N-fluorkarbonylamino)sulfidu v 100 ml toluenu se přikape 7,08 g (0,07 mol) triethylaminu. Po 15 minutách se začíná vylučovat bílá pevná látka. Po 18 hodinách míchání při teplotě místnosti se pevný podíl odfiltruje a rozpustí v methylenchloridu. Organický roztok se promyje vodou, vysuší a zahustí na pevný podíl. Krystalizací z methylenchloridu a toluenu se získá 5,4 g pevné bílé látky t. t. 131 až 134 °C.

Vypočteno pro $C_{10}H_{18}N_4O_6S_3$: C 31,08, H 4,69, N 14,50,

nalezeno: C 31,35, H 4,54, N 13,94.

Příklad 6

Příprava 1-methylsulfonyl-N-[N'-(N''-(1-methylsulfonylethylidiniminooxykarbonyl)-N''-methylaminosulfenyl]-N'-methylkarbamoyloxy]acetimidátu

K roztoku 5,0 g (0,0365 mol) methylsulfonyl-N-hydroxyacetimidátu a 6,72 g (0,0365 mol) N,N'-bis-(N-methyl-N-fluorkarbonylamino)sulfidu v 150 ml toluenu se přidá 3,69 g (0,0365 mol) triethylaminu. Po 16 hodinách míchání se pevný podíl odfiltruje a krystalizací se získá 1,1 g bílé pevné látky t. t. 173 až 175 °C (rozkl.). Filtrát je převážně monoadduktem S-methyl-[N-methyl-N-(N'-methyl-N'-fluorkarbonylamino)sulfenyl]karbamoyloxy]sulfonylacetimidátu.

Vypočteno pro $C_{10}H_{18}N_4O_8S_3$: C 28,70, H 4,33, N 13,39,

nalezeno: C 28,64, H 4,31, N 13,29.

Příklad 7

Příprava 1-ethyl-N-[N'-(N''-(1-ethylsulfinylethylidiniminooxykarbonyl)-N''-methylaminosulfenyl]-N'-methylkarbamoyloxy]sulfinylacetimidátu

K roztoku 1,45 g (0,004 mol) S-ethyl-N-[N'-(N''-(1-ethylthioethylidiniminooxykarbonyl)-N'-methylaminosulfenyl)-N'-methylkarbamoyloxy]thioacetimidátu v 25 ml ethylacetátu ochlazenému na 5 °C se přidá 2,32 g 25% roztoku kyseliny peroctové v ethylacetátu. V míchání se pokračuje 16 hodin při teplotě místnosti. Reakční roztok se zahustí a zbylý olej se krystaluje ze směsi isopropyletheru a ethylacetátu. Rekrystalizací ze stejné směsi se získá 0,8 g bílé pevné látky o teplotě tání 108 až 110 °C (rozkl.).

Vypočteno pro $C_{12}H_{22}N_4O_6S_3$: C 34,13, H 5,40, N 13,65,

nalezeno: C 33,90, H 5,26, N 13,29.

Následující sloučeniny jsou příklady sloučenin, které spadají do rozsahu vynálezu a které se mohou připravit použitím příslušných výchozích materiálů popsanych výše:

1-isopropylsulfenyl-[N-methyl-N-(N'-methyl-N'-fluorkarbonylamino-sulfenyl)]karbamoyloxy]acetimidát,

1-pentylsulfenyl-[N-methyl-N-(N'-methyl-N'-fluorkarbonylamino-sulfenyl)]karbamoyloxy]acetimidát,

S-isopropyl-N-[N'-(N''-(1-methylsulfenyl-ethylidiniminooxykarbonyl)-N'-methylaminosulfenyl)-N'-methylkarbamoyloxy]thioacetimidátu,

S-isopropyl-N-[N'-(N''-(1-isopropylsulfenylethylidiniminooxykarbonyl)-N'-methylaminosulfenyl)-N'-methylkarbamoyloxy]thioacetimidát,

S-isopropyl-N-[N'-(N''-(1-isopropylsulfenylethylidiniminooxykarbonyl)-N'-methylaminosulfenyl)-N'-methylkarbamoyloxy]thioacetimidát,

1-isopropylsulfenyl-[N-methyl-N-(N'-methyl-N'-fluorkarbonylamino-sulfenyl)]karbamoyloxy]acetimidát,

1-butylsulfenyl-[N-methyl-N-(N'-methyl-N'-fluorkarbonylamino-sulfenyl)]karbamoyloxy]acetimidát.

Vybrané druhy nových sloučenin byly testovány na jejich pesticidní účinek proti roztokům a některým druhům hmyzu včetně mšic, housenek, brouků a much.

Suspenze testovaných sloučenin se připraví rozpuštěním jednoho gramu sloučeniny v 50 ml acetonu, ve kterém bylo rozpuštěno 0,1 g (10 % hmot. sloučeniny) alkylfenoxypolyethoxyethanolu jako emulgačního nebo dispergačního činidla. Vzniklý roztok se smísí v 150 ml vody tak, že se získá 200 ml suspenze obsahující sloučeninu v jemně rozptýlené formě. Takto připravený zásobní roz-

tok obsahuje 0,5 % hmot. testované sloučeniny. Testovaná koncentrace v ppm, používaná při testech popsanych níže, se získá příslušným zředěním základní suspenze ve vodě. Postup použitý při provádění testů je následující:

Mšice fazolová, test postřiku na list

Dospělci a nymfy mšice fazolové (*Aphis fabae* Scop.), pěstované na zakrnělých řeřichách v květináčích při teplotě 18 až 21 stupňů Celsia a relativní vlhkosti 50 až 70 procent, byli použiti jako testovaný hmyz. Pro testování byl počet mšic na květináč standardizován na 100 až 150 tak, že se z rostlin odlámou části obsahující přebytké množství mšic.

Testované sloučeniny byly upraveny zředěním základních suspenzí vodou a získá se tak suspenze obsahující 500 dílů testované sloučeniny na milion dílů konečné formulace.

Rostliny v květináčích (jeden květináč na testovanou sloučeninu) infikované 100 až 150 mšicemi byly umístěny na otáčející se stoleček a postříkány 100 až 110 ml prostředku, obsahujícího testovanou sloučeninu, použitím DeVilbissovy pistole tlakem vzduchu 31,38 MPa. Tento postřik trval 25 sekund a dostatečně ovlhčil otáčející se rostlinu. Jako kontroly bylo použito 100 až 110 ml roztoku emulgátoru ve vodě a acetonu, ve kterém nebyla obsažena žádná testovaná sloučenina. Tímto kontrolním roztokem byly též postříkány infikované rostliny. Po postřiku se květináč umístí na listy standardního mimeografického papíru, který usnadňuje počítání. Teplota a vlhkost testovací místnosti byly 24 hodin udržovány na 18 až 21 °C a 50 až 70 % vlhkosti. Mšice, které spadly na papír a které nebyly schopné stát po obrácení, byly počítány za mrtvé. Mšice zůstávající na rostlinách a které při pozorování nebyly schopné při stimulaci pohybu alespoň o délku těla, byly považovány za mrtvé. Procenta mortality byla počítána pro různé koncentrační hladiny.

Prodenia eridania, test postřiku na list

Larvy *Prodenia aridania* (Cram), pěstované na Tendergreen fazolích při teplotě 24 °C $\pm$ 3 °C s relativní vlhkostí 50 $\pm$ 5 %, byly použity jako hmyz pro testy.

Testované sloučeniny byly upraveny zředěním základní suspenze vodou a získá se suspenze obsahující 500 dílů testované sloučeniny na milion dílů konečného prostředku. Rostliny fazolí standardní výšky a věku byly umístěny na rotujícím stolku a postříkány 100 až 110 ml prostředku obsahujícího testované sloučeniny použitím DeVilbissovy pistole tlakem vzduchu 6,86 MPa.

Tento postřik trval 25 sekund a byl dostatečný pro smáčení otáčející se rostliny. Jako kontroly bylo použito 100 až 110 ml roz-

toku emulgátoru ve vodě a acetonu, který neobsahoval žádnou testovanou sloučeninu. Tímto roztokem byly také postříkány infikované rostliny. Po uschnutí se dvojice listů oddělí a každý list se umístí do 9 cm Petriho misky s ovlhčeným filtračním papírem. Pět nahodile vybraných larev se přenesou do každé misky a misky se uzavřou. Uzavřené misky se označí a udržují tři dny při teplotě $26,5 \pm 29,5^\circ\text{C}$. I když larvy mohou snadno sežrat celý list během 24 hodin, nepřidá se žádná potrava. Larvy, které se po stimulaci pošuchováním nepohnou o délku svého těla, se považují za mrtvé. Procento mortality se stanoví pro různé koncentrace.

Epilachna varivestis, test postřiku na list

Larvy čtvrtého instaru *Epilachna varivestis* (Musl) byly pěstovány na Tengergreen fazolích při teplotě $26 \pm 3^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $50 \pm 5\%$ a pak použity pro testy.

Testované sloučeniny byly upraveny zředěním základní zásobní suspenze vodou a získá se suspenze obsahující 500 dílů testované sloučeniny na milion dílů konečného prostředku. Rostliny Tengergreen fazolí standardní výšky a věku se umístí na otáčející se stolek a postříkují se 100 až 110 ml prostředku s testovanou sloučeninou za použití DeVilbissovy pistole tlakem vzduchu 6,86 MPa. Tento postřik trval 25 sekund a byl dostatečný pro smáčení otáčející se rostliny. Jako kontroly bylo použito 100 až 110 ml roztoku emulgátoru ve vodě a acetonu, který neobsahoval žádnou testovanou sloučeninu. Tímto roztokem byly také postříkány infikované rostliny. Po uschnutí se dvojice listů oddělí a každý list se umístí do 9 cm Petriho misky s ovlhčeným filtračním papírem. Pět nahodile vybraných larev se přenesou do každé misky a misky se uzavřou. Uzavřené misky se označí a udržují tři dny při teplotě $26,5 \pm 3^\circ\text{C}$. I když larvy mohou snadno celý list během 24 hodin až 48 hodin sežrat, nepřidá se žádná potrava. Larvy, které se ani po stimulaci nepohnou ani o délkou svého těla, se považují za mrtvé.

Test s návnadou na mouchy

Dospělé mouchy domácí (*Musca domestica* L.) stáří 4 až 6 dnů, pěstované podle Chemical Specialties Manufacturing Association (Blue Book, McNair-Dorland Co., N. Y., 1954, str. 243 až 244, 261) za kontrolovaných podmínek při teplotě $26 \pm 3^\circ\text{C}$ a $50 \pm 5\%$ relativní vlhkosti, se použijí jako hmyz pro testy. Mouchy se znehybní anesthezií kyslíčným uhlíčitým a 25 znehybněných much, samců a samic se přenesou do klíčky sestávající ze standardního kuchyňského sítka průměru asi 12,5 cm, které je obráceno na povrch pokrytý balicím papírem. Testované sloučeniny se upraví tak, že se základní suspenze zředí 10% hmot. cukerným roztokem tak, že se získá suspenze obsahující 500 dílů

testované sloučeniny na milion dílů konečného prostředku. Deset mililitrů testovaného prostředku se přidá k pěnovité vložce obsahující 6,4 cm² absorpční bavlny. Tato návnada se přidá ke středu papírové podložky pod sítko před přidáním anesthesií znehybněných much. Mouchy v klídce se ponechají krmit na návnadě dvacet čtyři hodin při teplotě $26 \pm 3^\circ\text{C}$ a při relativní vlhkosti $50 \pm 5\%$. Mouchy, které nevykazují žádné známky pohybu, se považují za mrtvé.

Roztoči, test postřiku na list

Dospělci a nymfy svílušky snovací (*Tetranychus urticae* Koch) pěstované na Tengergreen fazolích při $80 \pm 5\%$ relativní vlhkosti se použijí jako testované organismy. Infikované listy se základní kultury se umístí na primární listy dvou fazolových rostlin výšky 15 až 20 cm, rostoucích v květináčích velikosti 6 cm. 150 až 200 roztočů je dostatečný počet pro test, přenesou se z odtržených listů na čerstvé rostliny během 24 hodin. Po 24 hodinách přenosu se odtržené listy odstraní z infikovaných rostlin. Testované sloučeniny se upraví zředěním základní zásobní suspenze vodou a získá se suspenze s vodou obsahující 500 dílů testovaných sloučenin na milion dílů konečného prostředku. Rostliny v květináčích (jeden květináč na jednu sloučeninu) se umístí na otočný stolek a postříkají se 100 až 110 ml prostředku obsahujícího testovanou sloučeninu použitím DeVilbissovy pistole za tlaku 31,38 MPa vzduchu. Tento postřik trval 25 sekund a byl dostatečný pro smáčení otáčející se rostliny. Jako kontroly bylo použito 100 až 110 ml roztoku emulgátoru ve vodě a acetonu, ve kterém nebyla obsažena žádná testovaná sloučenina. Tímto kontrolním roztokem byly též postříkány infikované rostliny. Postříkané rostliny byly udržovány při relativní vlhkosti $80 \pm 5\%$ po dobu 6 dnů, načež byla spočítána mortalita. Mikroskopickým pozorováním byly pozorovány formy schopné pohybu na listech testovaných rostlin. Každé individuum schopné po pošouchnutí pohybu bylo považováno za živé.

Výsledky těchto testů jsou uvedeny v tabulce I. Při těchto testech byl pesticidní účinek sloučenin na mšice, roztoče, *Prodenia eridania*, *Epilachna varivestis* a mouchu domácí hodnocen podle následujících stupňů:

- A = vynikající kontrola
- B = částečná kontrola
- C = žádná kontrola

Toxicita pro savce

Některé tyto sloučeniny byly také testovány na stanovení perorální toxicity pro savce. Jako zvířata pro tyto testy byly vybrány krysy. Výsledky těchto testů jsou vyjádřeny v mg sloučenin na kg zvířete, kterých je zapotřebí pro dosažení 50% mortality (LD₅₀).

Tabulka I

Struktura	mšice	roztoči	Biologická data		moucha domácí	LD ₅₀ /krysa
			Prodenia eridania	Epilachna varivestis		
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \text{O} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N}-\text{S}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{SCH}_3 \quad \quad \quad \text{S}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	A	C	A	A	A	202
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \text{O} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N}-\text{S}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{SCH}_3 \quad \quad \quad \text{O}=\text{S}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	A	A	A	A	A	285
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{S}=\text{O} \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{S}$	C	C	C	C	A	—
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{S}=\text{O} \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{S}$	C	C	C	C	A	—
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{S}=\text{O} \\ \quad \\ \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \text{S}$	C	C	C	C	A	—

Výsledky uvedené v tabulce I jasně ukazují na široké spektrum a vysoký pesticidní účinek sloučenin podle vynálezu. Je samozřejmé, že použití škůdci jsou představiteli různých škůdců, kteří mohou být kontrolováni sloučeninami podle vynálezu.

Sloučeniny podle vynálezu je možno aplikovat jako insekticidní, akaricidní a nematocidní prostředky běžně známými způsoby. Pesticidní prostředky obsahující sloučeniny jako aktivní toxické látky obvykle obsahují nosič a/nebo ředidlo, buď kapalné, nebo pevné.

Vhodná kapalná ředidla nebo nosiče zahrnují vodu, destilační frakce petroleje nebo jiné kapalné nosiče, a to za použití, nebo bez použití povrchově aktivních činidel. Kapalné koncentráty se mohou připravit rozpouštěním jedné z těchto sloučenin s nefytotoxickým rozpouštědlem, jako je aceton, xylen nebo nitrobenzen a dispergováním toxických činidel ve vodě s kyselinou nebo vhodným povrchově aktivním emulgátorem a dispersním činidlem.

Výběr dispergačních a emulgačních činidel a použité množství je závislé na typu prostředku a schopnosti činidla usnadnit dispersi toxické látky. Obecně je vhodné použít co možno nejmenší množství činidla, kterého je zapotřebí pro dispersi toxické látky v postřiku tak, aby déšť neprovedl novou emulgaci toxické látky po aplikaci na rostlinu a nesmyl ji s rostliny. Mohou se tak použít neiontové, aniontové, amfoterní nebo kationtové dispersní a emulgační činidla, například kondenzační produkty alkylenoxidů s fenolem a organickými kyselinami, alkylarylsulfonáty, komplexní etheroalkoholy, kvartérní amoniové sloučeniny apod.

Při přípravě smáčitelných prášků nebo popraše nebo granulovaných prostředků se ak-

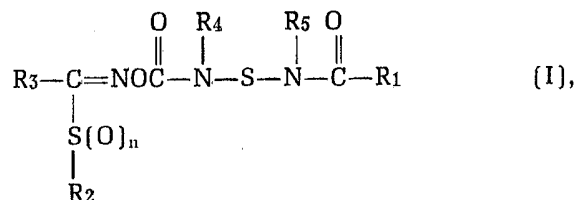
tivní složka disperguje v příslušně rozptýleném pevném nosiči, jako je hlína, talek, bentonit, diatomická hlína, valchařská hlínka apod. Při přípravě smáčitelných prášků se mohou přidávat výše uvedená dispersní činidla, stejně jako lignosulfáty.

Požadované množství toxických látek se může aplikovat na hektar spolu s 11 litry až 2200 litry kapalného nosiče a/nebo ředidla nebo v 5,5 až 550 kg inertního nosiče a/nebo ředidla. Koncentrace v kapalném koncentrátu se běžně pohybuje asi od 10 do 95 procent hmotnostních a v pevném prostředku asi od 0,5 až 90 procent hmotnostních. Vhodné postřiky, popraše nebo granule pro obecné použití obsahují asi od 0,27 do 16,5 kilogramu aktivní toxické látky na hektar.

Pesticidní sloučeniny podle vynálezu chrání před napadením hmyzem, nematody a roztoči rostliny nebo jiné materiály, na které se pesticidy aplikují, a tyto látky pak mají relativně vysokou residuální toxicitu. U rostlin bylo nalezeno, že jsou dostatečně bezpečné při použití v množství, které je dostatečné pro zahubení hmyzu nebo repelení, přičemž nezpůsobují žádné poškození rostlin a jsou resistantní vůči smytí deštěm, rozkladu ultrafialovým světlem, oxidací nebo hydrolýze v přítomnosti vlhka nebo alespoň vůči takovému rozkladu, oxidaci a hydrolýze, které snižují žádoucí pesticidní charakteristiky nebo toxicity nebo ovlivňují nežádoucí charakteristiky, například fytotoxicitu. Toxické sloučeniny jsou také chemicky inertní tak, že jsou snášlivé s ostatními složkami postřiku a mohou se použít do půdy, na semena, na kořeny rostlin, aniž dochází k poškození semen nebo kořenů. Směsi aktivní sloučeniny podle vynálezu se mohou použít také v kombinaci s jinými biologicky aktivními sloučeninami.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

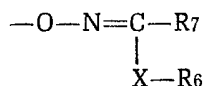
1. Způsob přípravy nových N-substituovaných bis-karbamoylsulfidů obecného vzorce I,



kde

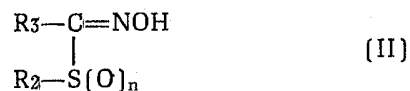
n je 1 nebo 2,

R₁ je atom fluoru nebo skupina

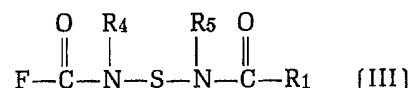


X je atom síry, sulfinyl nebo sulfonyl, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ a R₇ jsou na sobě nezá-

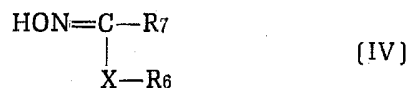
visle alkyly s 1 až 8 atomy uhlíku, vyznačený tím, že se sloučenina obecného vzorce II,



kde R₂, R₃ a n mají výše uvedený význam, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III,



kde R₁, R₄ a R₅ mají výše uvedený význam, načež se popřípadě, má-li se připravit sloučenina vzorce I, v němž R₁ má význam jiný než atom fluoru, nechá reagovat, výsledný produkt obecného vzorce I, v němž R₁ znamená fluor a R₂, R₃, R₄ a R₅ a n mají výše uvedený význam, se sloučeninou obecného vzorce IV.



kde R_6 , R_7 a X mají výše uvedený význam, v přítomnosti alespoň jednoho ekvivalentu akceptoru kyseliny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako výchozí látky použijí sloučeniny obecných vzorců II, III nebo IV, kde R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 jsou alkyl s 1 až 5 atomy uhlíku.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako výchozí látky použijí sloučeniny vzorce III, kde R_4 a R_5 jsou methyly.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako výchozí látky použijí sloučeniny obecných vzorců II nebo IV, kde R_3 a R_7 jsou methyly.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako výchozí látka použije sloučenina obecného vzorce III, kde R_1 je atom fluoru.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako výchozí látka použije sloučenina obecného vzorce III, kde R_1 je skupina

