



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59250

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 45 1, 9/22

Zgłoszono: 13.I.1967 (P 118 453)

Pierwszeństwo: 13.I.1966 Wielka
Brytania

MKP A 01 n 9/22

Opublikowano: 1.IV.1970

UKD 632.951.2:547

Właściciel patentu: Fisons Pest Control Limited, Harston (Wielka Brytania)

Środek szkodnikobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy, zawierający jako substancję czynną podstawione benzimidazole.

Stwierdzono, że podstawione benzimidazole o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 , R^2 , R^3 , i R^4 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają wodór, alkil (na przykład zawierający 1–6 atomów węgla, taki jak metyl, etyl albo propyl), grupę hydroksy, alkoksy (na przykład metoksy, etoksy albo butoksy), grupę nitrową, chlorowec (na przykład chlor, brom lub fluor), grupę chlorowcopodobną (na przykład cyjanową, tiocyjanianową, izotiocyanianową albo azydową), podstawioną grupę alkilową, (na przykład trójfluorometylową, chlorometylową, bromometylową, trójchlorometylową, hydroksymetylową, 2-chloroetylową, 2-hydroksyetylową albo 2-metoksyetylową), grupę karboksylową, karboksyestrową, karboksamidową, N-podstawioną lub N-dwupodstawioną grupę karboksamidową, grupę aminową jedno- albo dwupodstawioną grupę aminową, (na przykład metyloaminową, dwumetyloaminową, acetyloaminową, trójfluoroacetyloaminową, benzenosulfonamidową, p-toluenosulfonamidową, metanosulfonamidową), grupę tiolową, alkiłotiolową i utlenione jej pochodne, (na przykład o wzorach $-SOR^6$ albo SO_2R^6 , w których R^6 oznacza alkil), resztę kwasu sulfonowego oraz grupę estrową tego kwasu, grupę amidową i podstawioną grupę amidową, (na przykład fenylosulfamylową, etylosulfamylową, chloroetylosulfamylową) i pierścień heterocykliczny

2

związany z układem benzimidazolu przez atom azotu, X oznacza grupę trójfluorometylową albo pięciofluoroetylową, a R^5 oznacza alkenyl (na przykład allil, butenyl), podstawiony alkenyl, (na przykład dwuchloroallil), alkynyl, (na przykład propargil, butynyl), podstawiony alkynyl, (na przykład chlorobutynyl) albo benzyl, są aktywne, jako środki ochrony roślin, o wielu kierunkach działania, a mianowicie jako, środki chwastobójcze, owadobójcze, mięczakobójcze, grzybobójcze i bakterioobójcze. Niektóre spośród tych związków są bardzo aktywne jako środki chwastobójcze i owadobójcze.

Środek szkodnikobójczy według wynalazku oprócz podstawionego benzimidazolu zawiera również przynajmniej jedną substancję taką, jak środek zwilżający, obojętny rozcieńczalnik i rozpuszczalnik.

Środkiem według wynalazku można traktować rośliny, materiały, takie jak tkaniny, papier i drewno, zwierzęta, ziemię, grunty uprawne i rejony wodne.

Korzystnie środek szkodnikobójczy zawiera jako substancję czynną związek o wzorze 1, w którym R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 i X mają wyżej podane znaczenie, z tym, że co najmniej jeden z symboli R^1 , R^2 , R^3 i R^4 oznacza chlor, brom, jod, fluor, grupę nitrową, aminową, alkilową lub trójfluorometylową, przy czym korzystnie jest również gdy R^5 oznacza allil lub propargil, a X oznacza grupę trójfluorometylową.

Podstawione benzimidazole, stanowiące substancję czynną środka według wynalazku, będące po-

chodnymi N-alkenylowymi albo N-benzylowymi otrzymuje się w reakcji pochodnej benzimidazolu niepodstawionej w pozycji 1 z estrem kwasu chloromrówkowego według schematu 1 (we wzorach w tym schemacie R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 i X mają znaczenie takie, jak podano wyżej), w obecności zasady organicznej na przykład trójetiloaminy i rozpuszczalnika na przykład acetonu.

Można również otrzymywać podstawione benzimidazole przeprowadzając reakcję pochodnej benzimidazolu niepodstawionej w położeniu 1 z halogenkiem o wzorze R^5Z , gdzie Z jest chlorowcem, w obecności zasady na przykład węgla potasowego i rozpuszczalnika na przykład acetonu.

W przypadku podstawionych benzimidazoli posiadających grupę aminową, otrzymuje się je w dogodny sposób przez redukcję odpowiedniego benzimidazolu podstawionego grupą nitrową. W przypadku podstawionych benzimidazoli posiadających grupę nitrową, otrzymuje się je w dogodny sposób przez nitrowanie podstawionego benzimidazolu.

Podstawiony benzimidazol można włączyć w skład środka szkodnikobójczego w jakikolwiek zwykle stosowany sposób, z użyciem albo bez środków zwilżających i niereaktywnych rozpuszczalników.

W razie potrzeby podstawione benzimidazole można rozpuścić w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, jak na przykład w wysoko wrzącym węglowodorze korzystnie zawierającym rozpuszczone środki emulgujące, tak aby przy dodaniu wody działał samoemulgująco.

Podstawione benzimidazole można również zmieszać ze środkiem zwilżającym z dodatkiem albo bez niereaktywnego rozpuszczalnika uzyskując zwilżalny proszek, który tworzy roztwory albo zawiesiny w wodzie, albo też może być zmieszany z obojętnym rozpuszczalnikiem dając produkt stały albo sproszkowany.

Rozcieńczalniki obojętne, z którymi można mieszać podstawione benzimidazole i ich sole stanowią zmielone albo rozdrobnione materiały stałe, na przykład glinki, piaski, talk, miki, nawozy i im podobne produkty zawierające pył albo materiały o większych wymiarach cząstek.

Stosowanymi środkami zwilżającymi mogą być związki anionowe, takie jak na przykład mydła, alifatyczne estry siarkowe takie jak sodowy siarczan dodecylowy, sulfoniany alkiloaromatyczne, takie jak alkilobenzenosulfoniany albo butylonaftalenosulfoniany, bardziej złożone sulfoniany alkilowe takie jak produkt kondensacji amidowej kwasu oleinowego i N-metylotauryny albo sulfonian sodowy bursztynianu dwuoktylu.

Środki zwilżające mogą również obejmować niejonowe środki zwilżające, takie na przykład jak produkty kondensacji kwasów tłuszczowych, alkoholi alifatycznych albo fenoli podstawionych alifatycznie z tlenkiem etylenu, albo estry alifatyczne o długich łańcuchach albo wielowodorotlenowe alkohole jak glikole, oraz produkty kondensacji tych związków oraz cukrów z tlenkiem etylenu, albo też produkty znane jako kopolimery blokowe tlenu etylenu i tlenu propylenu. Środki zwilżające mogą również obejmować środki kationowe, takie na przykład jak bromek cetylotrójmetyloamoniowy i podobne.

Środek do zwalczania szkodników według wynalazku, może zawierać dodatkowo prócz podstawionych benzimidazoli albo ich soli inne substancje fizjologicznie czynne, takie jak środki chwastobójcze, owadobójcze, grzybobójcze i mięczakobójcze. Ponadto mieszaniny owadobójcze mogą zawierać jadalne substancje atrakcyjne dla owadów, takie jak cukier, melasa i hydrolizaty protein, korzystnie z dodatkiem środków przyciągających owady.

Poniższe przykłady ilustrują niniejszy wynalazek.

Przykład I. Roztwór 6,6 g chloromrówczanu allilu w 10 ml suchego acetonu dodaje się do mieszaniny 14,5 g czyli 0,05 mola 4,5,6-trójkloro-2-trójklorometylobenzimidazolu, 7,6 ml suchej trójetiloaminy i 50 ml suchego acetonu. Mieszaninę gotuje się pod chłodnicą zwrotną przez 1 godz. chłodzi i odsąca osad. Przesącz odparowuje się do sucha, a pozostały olej rozpuszcza się w etanolu i pozostawia do krystalizacji uzyskując białe igły 1-allilo-4,5,6-trójkloro-2-trójklorometylobenzimidazolu (5,2 g o temperaturze topnienia $83-84^\circ$). Analiza elementarna: C—40,0%; 30%; H—1,95%; Cl—32,40%; N—8,65%;
Wyliczono dla $C_{11}H_6Cl_3F_3N_2$: C—40,90%; H—1,84%; Cl—32,28%; N—8,50%.

Przykład II. Mieszaninę 21,7 g 4,5,6-trójkloro-2-trójklorometylobenzimidazolu, 9,74 g bromku 2-propynylu, 5,7 g węgla potasowego i 250 ml suchego acetonu gotuje się pod chłodnicą zwrotną przez 8 godz. Następnie odsąca się nierozpuszczoną pozostałość, a przesącz odparowuje się do sucha, uzyskując olej, który się zestala. Substancję stałą przemycza się 5% roztworem wodorotlenku sodowego, wodą, a potem suszy. Przekryształizowanie z 50% wodnego etanolu daje 1-propargilo-4,5,6-trójkloro-2-trójklorometylobenzimidazol (3,7 g o temperaturze topnienia $101-102^\circ$). Analiza elementarna: C—40,55%; H—1,4%; N—8,75%.
Wyliczono dla $C_{11}H_4Cl_3F_3N_2$: C—40,32%; H—1,23%; N—8,55%.

Przykład III. Roztwór 12,8 g chloromrówczanu benzylu w 15 ml suchego acetonu dodaje się kroplami do mieszaniny 14,5 g, czyli 0,05 mola 4,5,6-trójkloro-2-trójklorometylobenzimidazolu, 7,6 ml suchej trójetiloaminy i 40 ml suchego acetonu. Po jednogodzinnym ogrzewaniu pod chłodnicą zwrotną mieszaninę reakcyjną chłodzi się, odsąca osad a przesącz oddestylowuje do sucha. Pozostały olej rozpuszcza się w etanolu i zostawia do krystalizacji. Białe płytki 1-benzyl-4,5,6-trójkloro-2-trójklorometylobenzimidazolu (6,8 g o temperaturze topnienia $148-149^\circ$) zbiera się i suszy.

Analiza elementarna: C—47,45%; H—1,80%; Cl—28,00%; N—7,50%.
Wyliczono dla $C_{15}H_5Cl_3F_3N_2$: C—47,40%; H—2,1%; Cl—28,10%; N—7,38%.

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki:

1-benzyl-4, 5-dwuchloro-2-trójklorometylobenzimidazol (białe kryształy);

Analiza elementarna: C—52,20%; H—2,75%; Cl—20,35%; N—8,30%.
Wyliczono dla $C_{15}H_5Cl_2F_3N_2$: C—52,20%; H—2,63%; Cl—20,55%; N—8,12%.

1-benzyl-4, 6-dwuchloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol (białe płytki, temperatura topnienia 131–132°).

Analiza elementarna: C — 51,90%; H — 2,65%; Cl — 20,30%; N — 8,25%;

Wyliczono dla $C_{15}H_9Cl_2F_3N_2$: C — 52,20%; H — 2,63%; Cl — 20,55%; N — 8,12%.

1-benzyl-6-chloro-4-nitro-2-trójfliuorometylobenzimidazol (barwne igły, temperatura topnienia 129–130°).

Analiza elementarna: C — 50,35%; H — 2,80%; Cl — 10,10%; N — 12,10%;

Wyliczono dla $C_{15}H_9ClF_3N_3O_2$: C — 50,65%; H — 2,55%; Cl — 9,97%; N — 11,80%.

1-benzyl-4-chloro-6-nitro-2-trójfliuorometylobenzimidazol (bladoczerwite płytki, temperatura topnienia 153–154°).

Analiza elementarna: C — 50,85%; H — 2,65%; Cl — 10,00%; N — 11,9%;

Wyliczono dla $C_{15}H_9ClF_3N_3O_2$: C — 50,65%; H — 2,55%; Cl — 9,97%; N — 11,80%.

Przykład IV. Groch, gorczyce, len, burak cukrowy, owies, jęczmień i żyto hodowano stosując ziemię doniczkową w aluminiowych skrzynkach o wymiarach 19 cm x 9,5 cm x 5 cm głębokości. Gdy rośliny osiągnęły 2–5 liści właściwych, spryskano je wodnoacetonowym roztworem każdego z pośród podanych niżej związków w ilości 11,34 kg/ha. Po 7 dniach utrzymywania w cieplarni w temperaturze 22 °C przy naświetlaniu żarówką 800 W przez 14 godz./dzien. i przy wilgotności względnej 75–90% rośliny sprawdza się wizualnie na działanie chwastobójcze stosowanych związków. Wyniki podano w poniższej tabeli, w której 100 oznacza całkowite zniszczenie roślin a 0 oznacza brak działania chwastobójczego.

Przykład V. Wycięto krążki z liści fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o średnicy 25 mm, zakażono je dojrzałymi samiczkami owada (*Tetranychus tel-*

Związek badany	Działanie chwastobójcze						
	gorczyca	len	groch	burak	owies	żyto	jęczmień
1-allilo-4,5,6-trójkloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	15	75	5	100	23	30	—
1-propargilo-4,5,6-trójkloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	100	100	65	100	75	65	—
1-benzyl-4,6-dwuchloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	98	80	60	98	25	—	40

rius) i zostawiono na 24 godz. W tym czasie każdy owad zniósł około 10 jajek. Usunięto następnie samiczki owadów, a krążki liści z jajkami zanurzone w wodnoacetonowej zawieszynie 1-allilo-4,5,6-trójkloro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu, wysuszono i inkubowano przez 5 dni w 20–22 °C. Po tym czasie nie stwierdzono obecności larw wykluwających się z jaj.

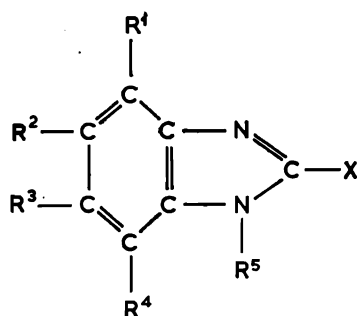
Przykład VI. Przygotowano wodną zawieszinę zawierającą 1 część 1-benzyl-4,6-dwuchloro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu w 1000 częściach wody przez rozcieńczenie wodą 20% acetonowego roztworu z dodatkiem 0,05% roztworu produktu kondensacji polimeru tlenku etylenu z oktylokrezolem. Roztworem tym spryskano pole młodej wyki w ilości około 570 l na 1 ha (*Vicia fabae*) zakażone dojrzałymi, bezskrzydłymi mszycami wyki (*Megoura viciae*). Po skropieniu rośliny przykryto szklanymi klatkami, z wierzchem przykrytym dla wentylacji gazą, na 24 godziny, po czym stwierdzono, że wszystkie mszyce zginęły.

Przykład VII. Wodnoacetonowym roztworem 1-benzyl-4,6-dwuchloro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu spryskano krążki liści kapusty o średnicy 7 cm w stosunku odpowiadającym 5,67 kg/ha. Po wysuszeniu krążki umieszczono na płytkach Petriego o średnicy 9 cm i zakażono każdy 10 gąsienicami bielinka kapustnika (*Pieris brassicae*). Po 24 godzinach stwierdzono, że wszystkie gąsienice zginęły.

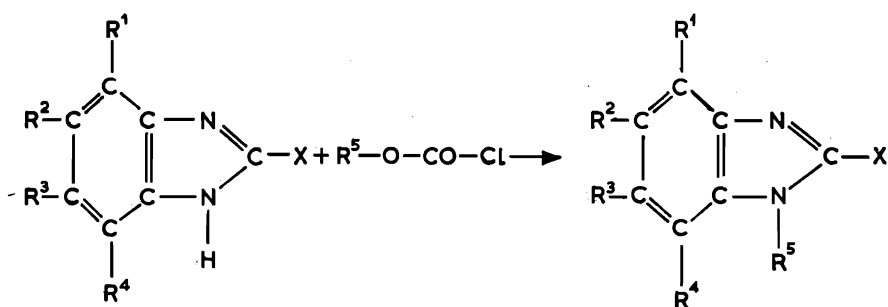
Zastrzeżenie patentowe

Środek do zwalczania szkodników **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera podstawiony benzimidazol o wzorze ogólnym 1, w którym R¹, R², R³ i R⁴ mogą być jednakowe albo różne i oznaczają wodór, alkil, grupę hydroksy, alkoksy, nitrową, chlorowec, grupę chlorowcopodobną, podstawioną grupę alkilową, karboksylową, karboksyestrową, karboksyamidową, N-podstawioną lub N-dwupodstawioną grupę karboksyamidową, grupę aminową, jedno- lub dwupodstawioną grupę aminową, grupę tiolową, alkitiolową i utlenione jej pochodne, resztę kwasu sulfonowego oraz grupę estrów tego kwasu i grupę amidową, podstawioną grupę amidową i pierścień heterocykliczny związany z układem benzimidazolu poprzez atom azotu, X oznacza grupę trójfliuorometylową albo pięciofluoroetylową, a R⁵ oznacza alkenyl, podstawiony alkenyl, alkinył, podstawiony alkinył albo benzyl oraz znane dodatki takie jak nośniki, środki zwilżające, obojętne rozcieńczalniki, rozcieńczalniki stałe, rozpuszczalniki, substancje jadalne atrakcyjne dla szkodników, środki przyciągające owady, farby i lakiery i ewentualnie znane środki chwastobójcze, owadobójcze, grzybobójcze albo mięczakobójcze.

T-63



WZÓR 1



SCHEMAT