

URZĄD
PATENTOWY
PRL



POLSKA
RZECZYPOSPOLITA
LUDOWA

OPIS PATENTOWY

106807

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.08.77 (P. 200437)

Pierwszeństwo: 25.08.76 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.78

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1980

Int. Cl.² A01N 9/20

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Środek owadobójczy

1.

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy zawierający nowe podstawione etery benzoiloureidodwufenylo-
wne jako substancję czynną.

Wiadomo, że niektóre benzoilomoczniki, na przykład 1-(4-chloro-
względnie 3,4-dwuchlorofenylo)-3-(2,6-dwuchlorobenzoilo)-
mocznik, posiadają właściwości owadobójcze (opis patentowy RFN DOS
nr 2 123 236).

Wiadomo też, że niektóre etery benzoiloureidodwufenylo-
wne wykazują właściwości owadobójcze (polski opis patentowy nr 94 241).

Stwierdzono, że silne właściwości owadobójcze
przewyższające właściwości owadobójcze znanych
środków, mają nowe podstawione etery benzoiloureidodwufenylo-
wne o wzorze 1, w którym R¹ ozna-
cza atom chlorowca lub rodnik alkilowy, R² oznacza
atom chloru, bromu lub wodoru, R³ oznacza atom
bromu lub wodoru, a n oznacza liczbę całkowitą
1—5.

Nowe podstawione etery benzoiloureidodwufenylo-
wne o wzorze 1 otrzymuje się a) przez reakcję
fenoksyanilin o wzorze 2, w którym R² i R³ mają
znaczenie wyżej podane, z izocyjanianami benzoilu
o wzorze 3, w którym R¹ i n mają znaczenie wyżej
podane, ewentualnie w obecności rozcieńczalnika,
albo b) przez reakcję eterów 4-izocyjaniano-dwu-
fenylo-
wnych o wzorze 4, w którym R² i R³ mają
znaczenie wyżej podane, z benzamidami o wzorze 5,
w którym R¹ i n mają znaczenie wyżej podane,
ewentualnie w obecności rozcieńczalnika.

2.

Niespodziewanie nowe podstawione etery benzoiloureidodwufenylo-
wne wykazują znaczenie lepsze
działanie owadobójcze, niż znane benzoilomoczniki
o analogicznej budowie i tym samym kierunku
działania. Nowe związki stanowią istotne wzboga-
cenie techniki.

W przypadku stosowania jako związków wyj-
ściowych w wariantach a) 4-(4-cyjanofenoksy)-3-
bromo-5-chloroaniliny i izocyjanianu 2-etylo-ben-
zoilu, a w wariantach b) izocyjanianu 4-(4-cyjanofe-
noksy)-3,5-dwubromo-fenyli i 2-etylobenzamidu,
przebieg reakcji przedstawiają schematy 1 i 2.

Substancje wyjściowe określone są ogólnie wzorami 2—5. We wzorach tych R¹ oznacza atom flu-
oru, chloru, bromu, jodu, albo prosty lub rozga-
łęziony rodnik alkilowy o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2
atomach węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1—3.

Stosowane jako związki wyjściowe fenoksy-aniliny o wzorze 2 można wytwarzać w znany sposób
[Liebigs Annalen 740, str. 169—179 (1970)], na
przykład drogą reakcji 4-chlorobenzonitrylu z
4-aminofenolanem albo poddając reakcji 4-cyano-
fenolany z pochodnymi 1-chloro-4-nitrobenzenu do
odpowiedniego związku nitrowego, który następnie
drogą redukcji przeprowadza się w związek ami-
nowy, z którego przez reakcję z fosgenem otrzy-
muje się odpowiednie etery 4-izocyjanianodwufenylo-
wne o wzorze 4.

Jako przykłady fenoksyanilin o wzorze 2 i eterów 4-izocyjanianodwufenylo-
wnych o wzorze 4 wy-

mienia się 3,5-dwubromo-, 3-chloro-, 3-bromo- i 3-bromo-5-chloro-4- (4-cyjanofenoksy) - anilinę, 4-(4-cyjanofenoksy)-anilinę oraz odpowiednie związki izocyjanianowe.

Stosowane jako związki wyjściowe izocyjaniany benzoilu o wzorze 3 są znane i można je wytwarzać według znanych metod. [A.J. Speziale i inni, J. Org. Chem. 30 (12), str. 4306—4307 (1965)].

Jako przykłady tych związków wymienia się izocyjanian 2-fluoro-, 2-chloro-, 2-bromo-, 2-jodo-, 2-metylo-, 2-etylo-, 2,6-dwufluoro-, 2,6-dwuchloro-, 2,6-dwubromo- i 2,6-dwujodobenzoilu.

Stosowane jako związki wyjściowe benzamidy o wzorze 5 są znane i można je wytwarzać w znany sposób (Beilstein „Handbuch der organischen Chemie” tom 9, str. 336).

Jako przykłady tych związków wymienia się 2-fluoro-, 2-chloro-, 2-bromo-, 2-jodo-, 2-metylo-, 2-etylo-, 2,6-dwufluoro-, 2,6-dwuchloro-, 2,6-dwubromo- i 2,6-dwujodobenzamid.

Reakcje wytwarzania nowych związków prowadzi się korzystnie z zastosowaniem odpowiednich rozpuszczalników lub rozcieńczalników. Jako rozpuszczalniki lub rozcieńczalniki stosuje się praktycznie wszelkie obojętne rozpuszczalniki organiczne, takie jak zwłaszcza alifatyczne i aromatyczne, ewentualnie chlorowane węglowodory, takie jak benzen, toluen, ksylen, benzyna, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorobenzen, albo etery, na przykład eter etylowy i butylowy, dioksan, ketony, na przykład aceton, metyloetyloketon, metyloizopropylketon i metyloizobutyloketon, ponadto nityle, takie jak acetonitryl i propionitryl.

Temperatura reakcji może zmieniać się w szerokim zakresie. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 0—120°C, korzystnie 40—80°C. Reakcję prowadzi się na ogół pod ciśnieniem normalnym.

Substancje wyjściowe wprowadza się do reakcji na ogół w stosunkach równoważnych. Nadmiar jednego lub drugiego składnika reakcji nie daje istotnych korzyści. Składniki reakcji łączy się na ogół w jednym z wyżej wymienionych rozpuszczalników i w celu doprowadzenia reakcji do końca miesza się w ciągu jednej lub kilku godzin, najczęściej w podwyższonej temperaturze, a wydzielony produkt wyodrębnia się drogą sączenia, przemycania, suszenia i ewentualnego przekrystalizowania. Nowe związki wydzielają się najczęściej w postaci krystalicznej i można je charakteryzować temperaturą topnienia.

Nowe substancje czynne przy dobrej tolerancji przez rośliny i niewielkiej toksyczności dla ciepłokrwistych nadają się do zwalczania szkodników zwierzęcych, zwłaszcza owadów, w rolnictwie, leśnictwie, ochronie magazynowanych zapasów i materiałów, a także w dziedzinie higieny i weterynarii. Działają one przeciwko rodzajom normalnie czułym i odpornym oraz przeciwko wszystkim lub poszczególnym stadiom rozwojowym.

Do szkodników zwalczanych przez środki według wynalazku należą:

z rzędu Isopoda np. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

z rzędu Diplopoda np. *Blaniulus guttulatus*.

z rzędu Chilopoda np. *Geophilus carpophagus*, *Ssutigera spec.*

z rzędu Symphyla np. *Scutigera immaculata*.

z rzędu Thysanura np. *Lepisma saccharina*,

z rzędu Collembola np. *Onychiurus armatus*.

z rzędu Orthoptera np. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

z rzędu Dermaptera np. *Forficula auricularia*.

z rzędu Isoptera np. *Reticulitermes* spp.

z rzędu Anoplura np. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

z rzędu Mallophaga np. *Trichodectes* spp., *Damelinea* spp. z rzędu Thysanoptera np. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

z rzędu Heteroptera np. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

z rzędu Homoptera np. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopteris 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 hederæ*, *Pseudococcus* spp., *Psyllia* spp.

z rzędu Lepidoptera np. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia 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*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia amibiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

z rzędu Coleoptera np. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides 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*, *Ptilinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllioides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

z rzędu Hymenoptera np. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

z rzędu Diptera np. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

z rzędu Siphonaptera np. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

z rzędu Arachnida np. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

z rzędu Acarina np. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.

Nowe substancje czynne można przeprowadzać w zwykłe preparaty, takie jak roztwory, emulsje, proszki zwilżalne, zawiesiny, proszki, środki do opylania, pianki, pasty, proszki rozpuszczalne, granulaty, aerozole, koncentraty zawieszinowo-emulsyjne, pudry do nasion, substancje naturalne i syntetyczne impregnowane substancją czynną, drobne kapsułki w substancjach polimerycznych i w otoczkach do materiału siewnego, preparaty z palmą wkładką, takie jak naboje, ładunki i świece dymne i inne, a także preparaty ULV do mgławicowego rozpylania na zimno i ciepło.

Preparaty te wytwarza się w znany sposób, na przykład przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami, znajdującymi się pod ciśnieniem skroplonymi gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie z zastosowaniem środków powierzchniowo czynnych, takich jak emulgatory i/lub dyspergatory i/lub środki pianotwórcze. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można też stosować na przykład rozpuszczalniki organiczne jako środki ułatwiające rozpuszczanie.

Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się na ogół związki aromatyczne, takie jak ksylen, toluen lub dikilenaftaleny, chlorowane związki aromatyczne i chlorowane węglowodory alifatyczne, na przykład chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny, na przykład frakcje ropy naftowej, alkohole, na przykład butanol lub glikol, oraz ich estry i estry, ketony, na przykład aceton, metyloizobutyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki o dużej polarności, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz woda. Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki lub nośniki stosuje się ciecz, które w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem są gazami, takie jak gazy aerozolutwórcze, na przykład chlorowcowęglowodory, a także butan, propan, azot i dwutlenek węgla.

Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki skalne, takie jak kaoliny, tlenki glinu, talk, kreda, kwarc, atapulgity, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa, i syntetyczne mączki skalne, takie jak kwas krzemowy o dużym stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany. Jako stałe nośniki do granulatów stosuje się skruszone i frakcjonowane minerały naturalne, takie jak kalcyt, marmur, pumeks, sepiolit, dolomit oraz granulaty syntetyczne z mączek nieorganicznych i organicznych, a także granulaty z materiału organicznego, takiego jak trociny, łupiny orzecha kokosowego, kolby kukurydzy i łodygi tytoniu. Jako środki emulgujące i/lub pianotwórcze stosuje się niejonotwórcze i anionowe emulgatory, takie jak estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, estry politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, na przykład eter alkiloarylopoliglikolowy, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany oraz hydrolizaty białka. Jako środki dyspergujące stosuje się na przykład ligninę, ługi posiarzynowe i metylocelulozę.

Do preparatów można dodawać środki zwiększające przyczepność, takie jak karboksymetyloceluloza, naturalne i syntetyczne polimery w postaci sproszkowanej, ziarnistej albo w postaci lateksu, takie jak guma arabska, alkohol poliwinylowy lub octan poliwinylowy.

Można wprowadzać również barwniki, takie jak nieorganiczne pigmenty, na przykład tlenek żelaza, tlenek tytanu, błękit żelazowy i barwniki organiczne, takie jak barwniki alizarynowe, azowe i metaloftalocyjaninowe, a także substancje śladowe, takie jak sole żelaza, manganu, boru, miedzi, kobaltu, molibdenu i cynku.

Preparaty zawierają na ogół 0,1–95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5–90%.

Środki według wynalazku stosuje się w postaci preparatów handlowych i/lub sporządzonych z nich postaci użytkowych.

Zawartość substancji czynnej w postaciach użytkowych sporządzonych z preparatów handlowych może zmieniać się w szerokich granicach. Stężenie substancji czynnej w postaciach użytkowych może wynosić 0,0000001–100% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,01–10% wagowych.

Środki według wynalazku stosuje się w postaci dostosowanej do sposobu stosowania.

Przy stosowaniu przeciwko szkodnikom sanitarnym i magazynowym nowe substancje czynne wykazują doskonałe działanie pozostałościowe na drewnie i glinie oraz dobrą odporność na alkalia na podłożach wapnowanych.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Testowanie *Plutella*

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza wodą do

żądanego stężenia. Preparatem substancji czynnej spryskuje się do orosienia liście kapusty (*Brassica oleracea*) i obsadza gąsiennicami *Plutella maculipennis*. Po upływie podanego czasu określa się stopień śmiertelności w procentach, przy czym 100% oznacza, że wszystkie gąsiennice zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna gąsiennica nie została zabita.

W tablicy 1 podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnej, czas badania i uzyskane wyniki.

Tablica I
Owady — szkodniki roślin
Testowanie *Plutella*

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po upływie 7 dni
związek o wzorze 6 (znany)	0,1	65
	0,01	0
związek o wzorze 7 (znany)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
związek o wzorze 8	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 9	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 10	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 11	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 12	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 13	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 14	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 15	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 16	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 17	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 18	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 19	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
związek o wzorze 20	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

Przykład II. Testowanie pasożytujących larw muchy

Rozpuszczalnik: 35 części wagowych eteru monometylowego poliglikolu etylenowego

Emulgator: 35 części wagowych eteru nonylofenolopoliglikolowego.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 30 części wagowych substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Okolo 20 larw muchy (*Lucilia cuprina*) wprowadza się do próbek zawierających około 2 cm³ mięsa końskiego. Na mięso to nanosi się 0,5 ml preparatu substancji czynnej. Po upływie 24 godzin określa się stopień śmiertelności w procentach, przy czym 100% oznacza, że wszystkie larwy zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna larwa nie została zabita.

W tablicy II podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnych i uzyskane wyniki.

Tablica II
Pasożytujące larwy much (*Lucilia cuprina*)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w ppm	Stopień śmiertelności w %
związek o wzorze 10	1.000	> 50
	300	> 50
	100	0
związek o wzorze 12	1.000	100
	300	100
	100	> 50
związek o wzorze 21	30	0
	1.000	100
	300	0

Przykład III. Testowanie *Plutella*

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Liście kapusty (*Brassica oleracea*) zanurza się w preparacie substancji czynnej o żądanym stężeniu i obsadza gąsiennicami *Plutella maculipennis*, gdy liście są jeszcze wilgotne. Po upływie oznaczonego czasu określa się stopień śmiertelności w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie gąsiennice zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna gąsiennica nie padła.

Działanie środków według wynalazku przewidywane działanie znanych środków przedstawia tablica III.

Tablica III
Testowanie Plutella

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po upływie 7 dni
związek o wzorze 27 (znany)	0,0001	100
	0,00001	70
	0,000001	0
związek o wzorze 12	0,0001	100
	0,00001	90
	0,000001	90
związek o wzorze 18	0,0001	100
	0,00001	95
	0,000001	90
związek o wzorze 15	0,0001	100
	0,00001	85
	0,000001	75

Przykład IV. Testowanie larw Phaeton
Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu
Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Liście kapusty (*Brassica oleracea*) zanurza się w preparacie substancji czynnej o żądanym stężeniu i obsadza larwami Phaeton cochleariae, gdy liście są jeszcze wilgotne. Po upływie podanego czasu określa się stopień śmiertelności w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie larwy zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna larwa nie zginęła.

Działanie środków według wynalazku przewyższające działanie znanych środków przedstawia tablica IV.

Tablica IV
Testowanie larw Phaeton

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po upływie 11 dni
związek o wzorze 27 (znany)	0,1	100
	0,01	70
	0,001	0
związek o wzorze 18	0,1	100
	0,01	100
	0,001	80

Następujące przykłady wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład V. Związek o wzorze 12

Do 8,35 g (0,03 mola) 3-chloro-4-(4-cyjanofenoksy)-aniliny w 100 cm³ toluenu wkrapla się w temperaturze 50°C roztwór 5,6 g (0,03 mola) izocyjanianu 2-chlorobenzoiłu w 20 cm³ toluenu. Mieszaninę miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 60°C. Po ochłodzeniu produkt odsysa się i przemymwa toluenem i eterem naftowym. Po wysuszeniu otrzymuje się 10 g (78% wydajności teoretycznej) eteru 4-cyano-2'-chloro-4'-[N-(N'-2-chlorobenzoiło)-ureido]-dwufenyloвого o temperaturze topnienia 186°C.

Analogicznie do przykładu V można otrzymać związki o wzorze 1 zebrane w tablicy V, przy czym wydajności nie były optymalizowane.

Tablica V

Nr kodowy związku	R _n ¹	R ²	R ³	Wydajność (% wydajności teoretycznej)	Temperatura topnienia w °C
2	2,6-F	H	H	85	233
3	2-Cl	H	H	68	211
4	2-CH ₃	H	Cl	74	177
5	2,6-Cl	H	Cl	72	220
6	2,6-F	H	Cl	94	218
7	2-Br	H	Cl	63,5	206
8	2-Cl	H	Br	49,5	192
9	2,6-F	H	Br	56	226
10	2-Br	H	Br	84	194
11	2-CH ₃	H	Br	51,5	206
12	2-Br	Cl	Br	72,5	216
13	2,6-F	Cl	Br	73	242
14	2-F	Cl	Br	54,5	217
15	2-Cl	Br	Br	42,5	205
16	2,6-F	Br	Br	60,5	246
17	2-Br	Br	Br	39	222
18	2-J	H	H	82,5	197
19	2,6-Cl	Br	Cl	49,5	247
20	2-Cl	Br	Cl	33	260

Substancje stosowane jako związki wyjściowe można otrzymać na przykład w sposób następujący:

a) związek o wzorze 22

50 g (0,42 mola) 4-hydroksybenzonitrylu rozpuszcza się w 300 cm³ sulfotlenku dwumetylowego i zadaje roztworem 27 g wodorotlenku potasu w 30 cm³ wody. Pod obniżonym ciśnieniem odciąga się 150 cm³ destylatu. Do pozostałości dodaje się 72 g (0,3 mola) 3-bromo-4-chloro-1-nitrobenzenu i mieszaninę ogrzewa w ciągu 1 godziny do temperatury 80°C i w ciągu dalszej godziny do temperatury 100°C. Po ochłodzeniu produkt wytrąca się wodą z lodem, dodając metanol i następnie odsysa. Po przemyciu wodą i przekrystalizowaniu z etanolu otrzymuje się 63 g czystego związku o temperaturze topnienia 115–116°C.

b) związek o wzorze 23

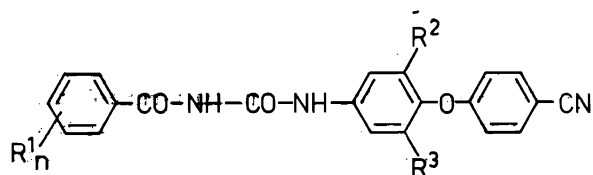
151 g (0,475 mola) otrzymanego w punkcie a) eteru 2-bromo-4-nitro-4'-cyjanodwufenylowego rozpuszcza się w 700 cm³ etanolu i po dodaniu 40 g

katalizatora nikiel-żelazo Raneya i 10 g wodorowęglanu sodowego uwodornia się w temperaturze 20°C. Po zakończeniu uwodornienia odsysa się produkty stałe, a przesącz zateża. Pozostałość przekrystalizowuje się z benzenu/ligroiny. Otrzymuje się 86 g (63% wydajności teoretycznej) związku o temperaturze topnienia 103–105°C.

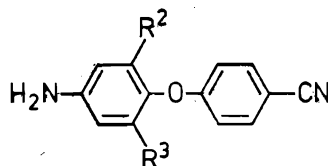
W analogiczny sposób można otrzymać następujące związki: związek o wzorze 24, temperatura topnienia 118°C, związek o wzorze 25, temperatura topnienia 167°C, związek o wzorze 26, temperatura topnienia 166°C.

Zastrzeżenie patentowe

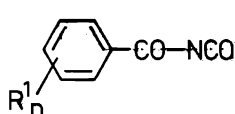
Środek owadobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera podstawione etery benzoiloureidodwufenylowe o wzorze 1, w którym R¹ oznacza atom chlorowca lub rodnik alkilowy, R² oznacza atom chloru, bromu lub wodoru, R³ oznacza atom bromu lub wodoru, a n oznacza liczbę całkowitą 1–5.



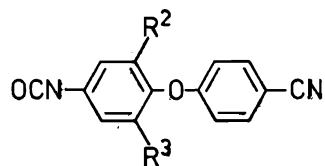
WZÓR 1



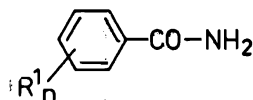
WZÓR 2



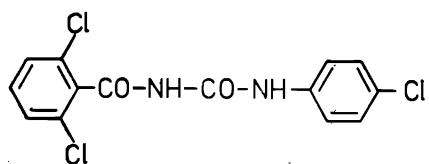
WZÓR 3



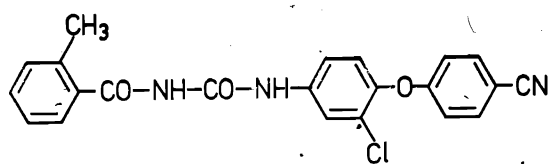
WZÓR 4



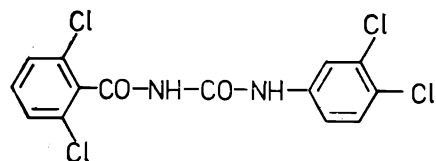
WZÓR 5



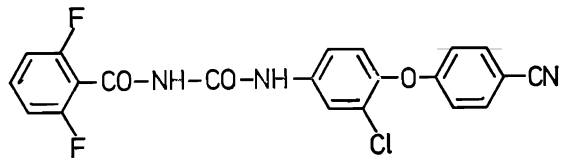
WZOR 6



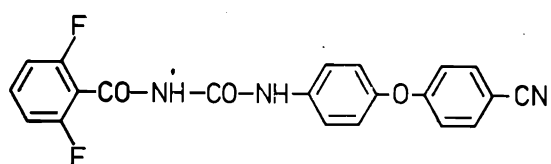
WZOR 10



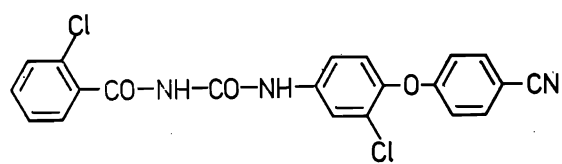
WZOR 7



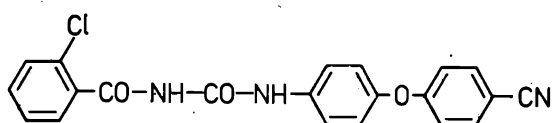
WZOR 11



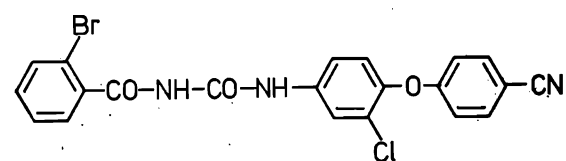
WZOR 8



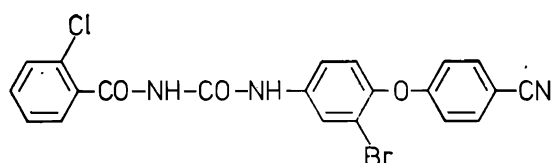
WZOR 12



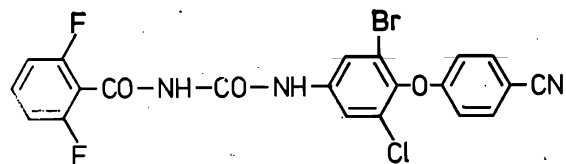
WZOR 9



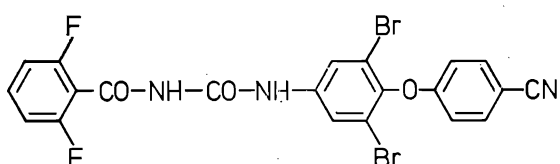
WZOR 13



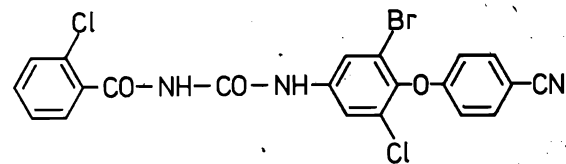
WZOR 14



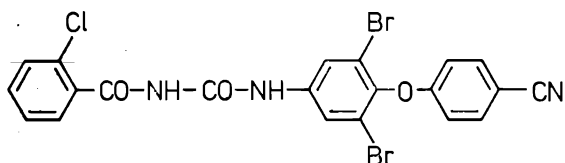
WZOR 18



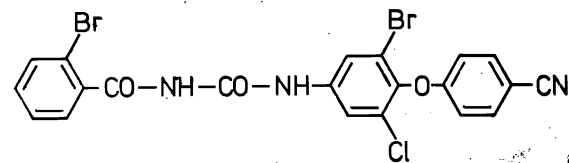
WZOR 15



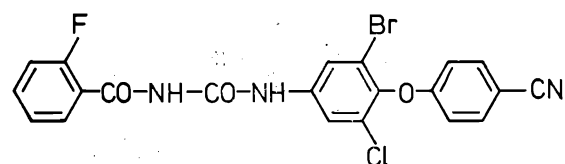
WZOR 19



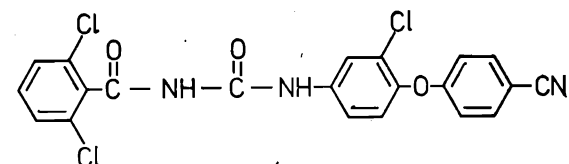
WZOR 16



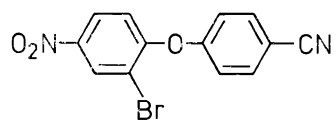
WZOR 20



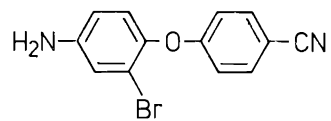
WZOR 17



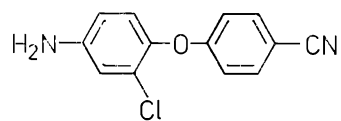
WZOR 21



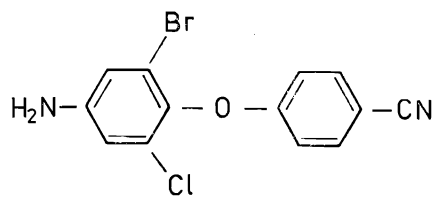
WZOR 22



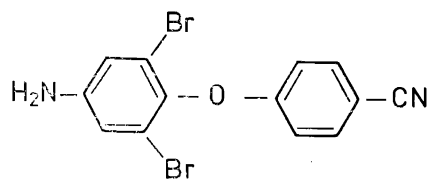
WZOR 23



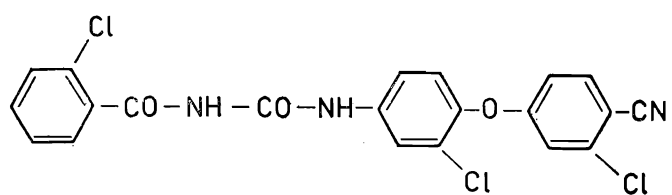
WZOR 24



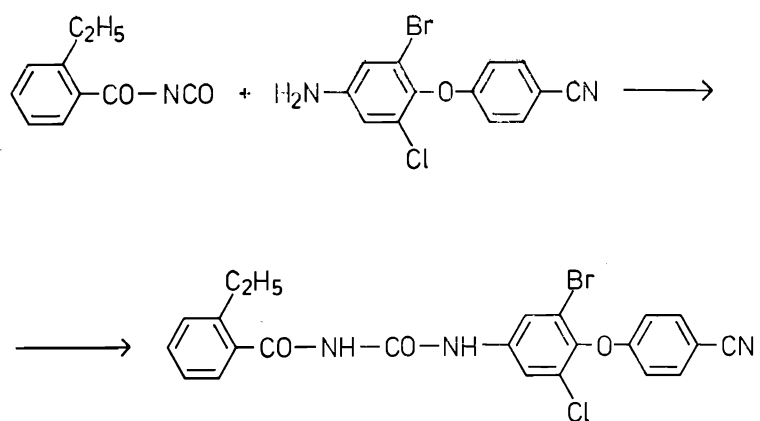
WZOR 25



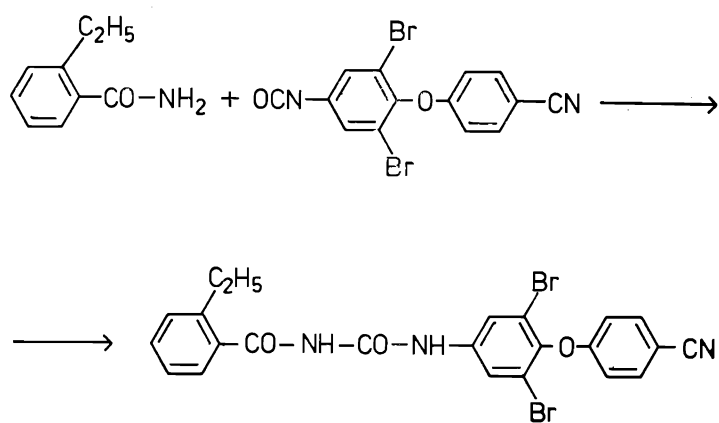
WZOR 26



WZOR 27



SCHEMAT 1



SCHEMAT 2