



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.VII.1970 (P 141 809)

Pierwszeństwo: 04.VII.1969 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 31.XII.1973

Kl. 451,9/36

MKP A01n 9/36

Współtwórcy wynalazku: Gerhard Schrader, Bernhard Homeyer

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Niemiecka Republika Federalna)

Srodek nicieniobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek nicieniobójczy, posiadający ponadto właściwości owadobójcze i roztoczobójcze, zawierający jako substancję czynną nowe N-izopropioloamidy kwasu O-etylo-O-fenylfosforowego.

Wiadomo, że amidy kwasów O-alkilo-O-fenylfosforowych, jak na przykład amid kwasu O-izopropiolo-O-3-metylo-4-metylo-tiofenilo/-fosforowego, N-metyloamid kwasu O-metylo-O-3-metylo-4-metylotiofenilo/-tiofosforowego i N,N-dwumetyloamid kwasu O-metylo-O-3-metylo-4-merkaptometylofenilo-tiofosforowego są czynne jako kontaktowe i systemiczne środki owadobójcze. Z drugiej strony estry O,O-dwualkilo-O-arylowe kwasu tionofosforowego, takie jak ester O,O-dwuetylo-O-2,4-dwuchlorofenylowy/kwasu tiofosforowego, wykazują dobre działanie nicieniobójcze) niemiecki opis wydawniczy nr 1 121 882 i opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 761 806).

Środki według wynalazku zawierają nowe N-izopropioloamidy kwasu O-etylo-O-fenylfosforowego o wzorze 1, w którym n ma wartość 1 lub 2. Posiadają one silne właściwości zwalczania nicieni, zwłaszcza nicieni glebowych.

Wymienione N-izopropioloamidy kwasu O-etylo-O-fenylfosforowego o wzorze 1 otrzymuje się drogą reakcji halogenków N-izopropioloamidów kwasu O-etylofosforowego o wzorze 2 z 3-metylo-4-metylosulfoksylfenolem względnie z 3-metylo-4-mety-

2

losulfonylofenolem o wzorze 3 w obecności środków wiążących kwasy.

W powyższych wzorach n posiada wyżej wymienione znaczenie, podczas gdy Hal oznacza atom chlorowca, korzystnie chloru lub bromu.

Nieoczekiwanie N-izopropioloamidy kwasu O-etylo-O-fenylfosforowego, stanowiące substancję czynną środka według wynalazku, odznaczają się znacznie silniejszym działaniem nicieniobójczym, niż znane estry kwasu O,O-dwualkilo-O-2,4-dwuchlorofenilo/-tionofosforowego analogicznej budowy i o jednakowym kierunku działania.

Stosując jako substancje wyjściowe chlorek N-izopropioloamidu kwasu O-etylofosforowego i 3-metylo-4-metylo-sulfonylofenol można przedstawić przebieg reakcji za pomocą podanego na rysunku schematu.

Stosowane substancje wyjściowe są dokładnie zdefiniowane za pomocą wzorów 2 i 3. Halogenki amidów estrów kwasu fosforowego o wzorze 2 są znane z literatury i łatwo dostępne także w skali technicznej za pomocą znanych metod, podczas gdy 3-metylo-4-metylosulfoksylfenol względnie 3-metylo-4-metylosulfonylofenol o wzorze 3 można otrzymać przez utlenianie 3-metylo-4-metylmerkaptofenolu nadtlakiem wodoru w odpowiednich warunkach reakcji.

Reakcję prowadzi się korzystnie w obecności rozpuszczalników lub rozcieńczalników. Można stosować wszystkie obojętne rozpuszczalniki. Do nich

należą korzystnie alifatyczne i aromatyczne, ewentualnie chlorowane węglowodory, jak benzyna, benzen, toluen, ksylen, chlorobenzen, eter, na przykład eter etylowy i butylowy, dioksan, dalej ketony i nityle, jak aceton, metyldetyloketon, metyloizopropylketon i metyloizobutylketon, acetonityl i propionityl.

Reakcję można prowadzić w szerokim zakresie temperatury, zwłaszcza w zakresie 20°—120°C, korzystnie 50°—90°C.

Reakcję prowadzi się korzystnie pod normalnym ciśnieniem i jak już wspomniano, w obecności środków wiążących kwas.

Stosuje się wszystkie zazwyczaj używane, środki wiążące kwasy. Szczególnie odpowiednie okazały się węglany i alkohole metali alkalicznych, takie jak węglan sodowy i potasowy, względnie metanolan i etanolan sodowy i potasowy, następnie alifatyczne, aromatyczne i heterocykliczne aminy, na przykład trójetyloamina, dwumetyloamin, dwumetylobenzyloamina i pirydyna. Produkty wyjściowe wprowadza się do reakcji w stosunkach równocząsteczkowych w jednym z wyżej wymienionych rozpuszczalników w obecności środka wiążącego kwas w podanym zakresie temperatur. Po połączeniu się komponentów reakcji miesza się jeszcze mieszaninę w ciągu 2—4 godzin, a następnie wylewa do wody, wytrząsa z obojętnym chemicznie węglowodorem, korzystnie z benzenem, oddziela warstwę organiczną, suszy i oddestylowuje rozpuszczalnik.

Związki o wzorze 1 wykazują wybitne właściwości nicieniobójcze przy tylko niewielkiej toksyczności dla ciepłokrwistych. Dlatego stosowane są do zwalczania nicieni, zwłaszcza takich, które powodują choroby roślin.

Do nich należą przede wszystkim: nicienie liściowe (*Aphelenchoides*), jak węgorek chryzantemowy (*Aphelenchoides ritzemabosi*), węgorek truskawkowiec (*Aphelenchoides fragariae*), węgorek ryżowy (*Aphelenchoides oryzae*), węgorek łodyg (*Ditylenchus*), na przykład węgorek niszczyk (*Ditylenchus dipsaci*), mątwik korzeniowy (*Meloidogyne*), jak *Meloidogyne arenaria* i *Meloidogyne incognita*; nicienie tworzące cysty (*Heterodera*), na przykład mątwik ziemniaczany (*Heterodera rostochiensis*) i mątwik buraczany (*Heterodera schachtii*); jak i wolno żyjące nicienie korzeniowe, na przykład gatunku *Pratylenchus*, *Paratylenchus*, *Rotylenchus*, *Xiphinema* i *Radopholus*.

Ponadto nowe N-izopropylamidy kwasu O-etylo-O-fenylfosforowego posiadają dobre właściwości owadobójcze, roztoczobójcze i systemiczne przy tylko nieznacznej fitotoksyczności. Zależnie od swojego przeznaczenia nowe substancje czynne można przeprowadzać w zwykłe używane formy użytkowe, jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty, i granulaty. Wytwarza się je w znany sposób, na przykład przez wymieszanie substancji czynnej z rozcieńczalnikami, to znaczy z ciekłymi rozpuszczalnikami i (albo nośnikami, ewentualnie z zastosowaniem środków powierzchniowo czynnych, a więc emulgatorów i) albo dyspergatorów przy czym na przykład w przypadku użycia wody jako rozcieńczalnika można stosować ewentualnie rozpuszczalnik organiczny jako środek pomocniczy.

Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się zwłaszcza związki aromatyczne, na przykład ksylen, benzen, chlorowane związki aromatyczne, na przykład chlorobenzeny, węglowodory alifatyczne, na przykład frakcje ropy naftowej, alkohole, na przykład metanol, butanol, silnie polarne rozpuszczalniki, jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę; jako stałe nośniki stosuje się zmielone minerały naturalne, na przykład kaolin, tlenki glinowe, talk, kredę i sztuczne, na przykład silnie zdyspergowany kwas krzemowy, krzemiany; jako emulgatory stosuje się niejonowe i anionowe emulgatory, jak estry kwasów tłuszczowych i tlenku polietylenu, etery alkoholi tłuszczowych i tlenku polietylenu, na przykład eter alkiloarylopoliglikolowy, alkilosulfoniany i arylosulfoniany; jako dyspergatory stosuje się na przykład ligninę, ługi posulfitowe i metylocelulozę.

Środek według wynalazku może występować w różnych postaciach użytkowych, przy czym substancja czynna może być w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi.

Formy użytkowe zawierają 0,1—95% wagowych, korzystnie 0,5—90% wagowych substancji czynnej.

Stężenie substancji czynnej może wahać się w szerokim zakresie. Korzystnie stosuje się stężenia 0,0001—20% wagowych, zwłaszcza 0,01—5% wagowych.

Substancje czynne można stosować jako takie lub pod postacią ich form użytkowych, takich jak gotowe do użycia roztwory, koncentraty emulsyjne, emulsje, zawiesiny, proszki zawilżalne, pasty, proszki rozpuszczalne, środki do opylania i granulaty. Stosuje się je w znany sposób, na przykład przez polewanie, opryskiwanie, rozpylanie mgławicowe, gazowanie, odymianie, rozsypywanie, opylanie i tym podobne.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Próba na określenie stężenia granicznego

Nicienie testowe: *Meloidogyne incognita*.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu.

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniej do stosowania formy substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą do pożądanego stężenia.

Preparat dokładnie miesza się z glebą, która jest silnie zakażona nicieniami testowymi. Stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa praktycznie żadnej roli, roztrząsająca jest dawka substancji czynnej na jednostkę objętości gleby, którą podaje się w ppm. Napęlnia się glebą doniczki, sieje salate i trzyma się doniczki w szklarni w temperaturze 27°C. Po 4 tygodniach bada się korzenie salaty na porażenie nicieniami i oznacza stopień działania substancji czynnej w %. Stopień działania wynosi 100%, jeżeli całkowicie uniknęło się porażenia, równy jest 0%, kiedy porażenie jest dokładnie tak wysokie, jak w roślinach kontrol-

nnych w nietraktowanej, ale tak samo zakazanej glebie.

Substancje czynne, stosowane dawki i wyniki zamieszczono w następującej tablicy.

Tablica

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w ppm	Śmiertelność w %
Związek o wzorze 4	2,5	100
	1,25	80
	0,625	0
Związek o wzorze 5	5	100
	2,5	85
	1,25	30
	0,625	0
Związek o wzorze 6 (znany)	100	100
	50	98
	25	50
Związek o wzorze 7 (znany)	100	100
	50	95
	25	50
Związek o wzorze 8 (znany)	300	100
	100	20
	50	0
Związek o wzorze 9 (znany)	40	98
	20	80
	10	50
	5	0

Przykład II. Otrzymywanie związku o wzorze 4.

85 g 3-metylo-4-metylosulfoksylofenolu w 500 cm³ acetonitrylu zadaje się 75 g węglanu potasowego i 93 g chlorku N-izopropioloamidu kwasu O-etylofosforowego. Po upływie 3 godzin mieszanina w temperaturze 60°C wylewa się mieszaninę do wody, wytrząsa z benzenem, oddziela warstwę benzenową i odparowuje. Wydajność N-izopropioloamidu kwasu O-etylo-O-/3-metylo-4-metylosulfoksylofenilo/-fosforowego wynosi 100 g (63% wydajności teoretycznej). Współczynnik załamania światła $n_D^{19} = 1,5274$.

Przykład III. Otrzymywanie związku o wzorze 5. 93 g 3-metylo-4-metylosulfonylofenolu w 500 cm³

acetonitrylu zadaje się 75 g węglanu potasowego i 93 g chlorku N-izopropioloamidu kwasu O-etylofosforowego. Następnie mieszaninę ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 60—70°C, wylewa do wody, wytrząsa z benzenem, oddziela warstwę benzenową, suszy i odparowuje. Wydajność wynosi 140 g. N-izopropioloamid kwasu O-etylo-O-/3-metylo-4-metylosulfonylofenilo/-fosforowego topnieje w temperaturze 77°C.

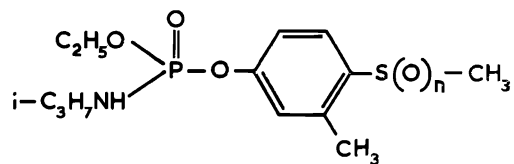
Stosowane jako substancje wyjściowe 3-metylo-4-metylosulfoksylofenol lub 3-metylo-4-metylosulfonylofenol można otrzymać na przykład w następujący sposób:

- a) 3-metylo-4-metylosulfoksylofenol (związek o wzorze 10). 462 g 3-metylo-4-metylotiofenolu, rozpuszczone w 1,2 litra metanolu i 15 cm³ kwasu siarkowego w temperaturze 20—40°C zadaje się 300 cm³ 35% nadtlenu wodoru. Następnie mieszaninę ogrzewa się w ciągu pół godziny do temperatury 60°C, kwas siarkowy zobojętnia węglanem wapniowym, następnie sący mieszaninę reakcyjną, odpędza się z przesączu rozpuszczalnik i pozostałość przekształca. Wydajność wynosi 380 g. Produkt topnieje w temperaturze 123°C.
- b) 3-metylo-4-metylosulfonylofenol (związek o wzorze 11). 155 g 3-metylo-4-metylotiofenolu w 400 cm³ kwasu octowego lodowatego zadaje się roztworem 200 cm³ 35% nadtlenu wodoru w 200 cm³ kwasu octowego lodowatego w temperaturze 50—90°C. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 2 godzin do temperatury 90°C, potem odpędza się rozpuszczalnik i pozostałość uciera z eterem naftowym. Wydajność wynosi 140—145 g. Temperatura topnienia produktu wynosi 107°C.

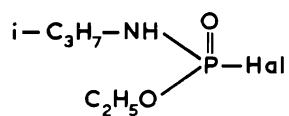
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek nicieniobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-izopropioloamid kwasu O-etylo-O-fenylfosforowego o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2.

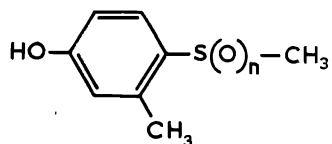
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-izopropioloamid kwasu O-etylo-O-fenylfosforowego o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2, otrzymany na drodze reakcji halogenków N-izopropioloamidu kwasu O-etylofosforowego o wzorze 2 z 3-metylo-4-metylosulfoksylofenolem względnie z 3-metylosulfonylofenolem o wzorze 3 w obecności środków wiążących kwas, przy czym w wyżej wymienionych wzorach n posiada wartość 1 lub 2, a Hal oznacza atom chlorowca, korzystnie atom chloru lub bromu.



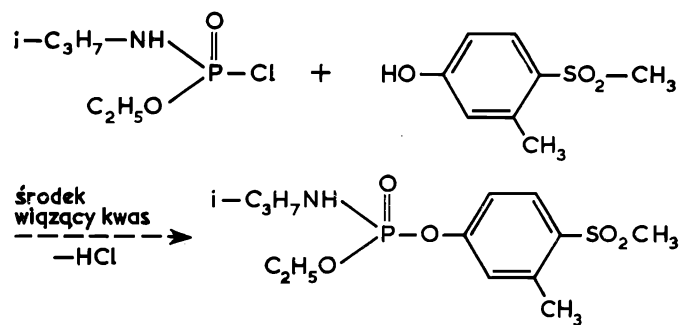
WZÓR 1



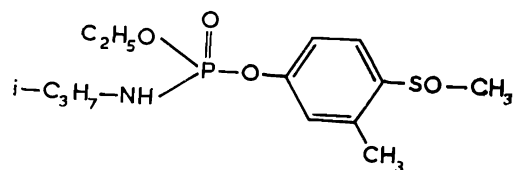
WZÓR 2



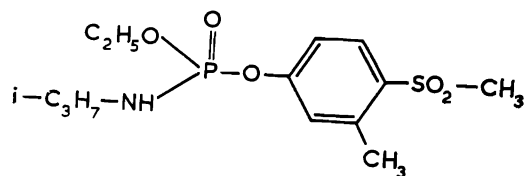
WZÓR 3



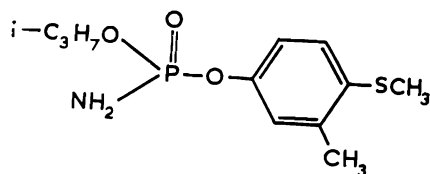
SCHEMAT



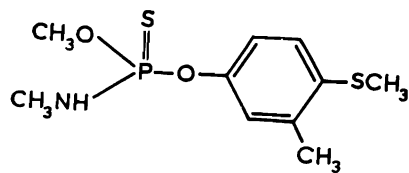
WZÓR 4



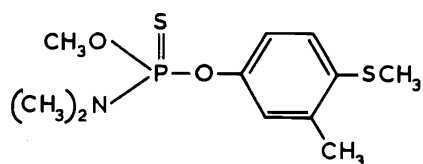
WZÓR 5



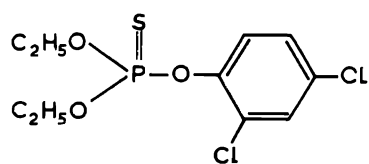
WZÓR 6



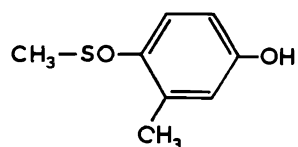
WZÓR 7



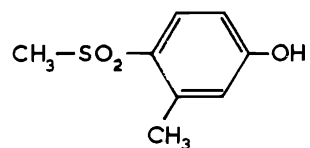
WZÓR 8



WZÓR 9



WZÓR 10



WZÓR 11

Cena zł 10,—