



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 20.XII.1965 (P 112 119)

Pierwszeństwo: 23.XII.1964 Szwajcaria

Opublikowano: 25 IX. 1968

Kl. 45 I, 19/02

MKP A 01 n 9120

UKD 632.954:547

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Srodek do zwalczania szkodliwych organizmów zwierzęcych i roślinnych

1

Znane są środki do zwalczania szkodników, zawierające jako czynny składnik związek o wzorze 1, w którym R oznacza atom chlorowca, niższy alkil, grupę alkoksy, chlorowcoalkil lub resztę fenoksy, ewentualnie podstawioną co najmniej jednym atomem chlorowca, niższą grupą alkilową, grupą alkoksy lub chlorowcoalkilem, względnie grupę $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SCN}$, n oznacza liczbę całkowitą 1—4, R_1 oznacza alkil o 1—3 atomach węgla, a R_2 i R_3 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają wodór albo alkil, przy czym R_1 i R_2 mogą także wraz z atomem azotu tworzyć część składową heterocyklicznego pierścienia.

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników świata zwierzęcego i roślinnego, zawierających jako czynny składnik amidynę o wzorze 2. Stwierdzono, że amidyna o wzorze 2 wykazuje szczególnie silne właściwości roztoczobójcze.

W opisie patentowym Niemieckiej Republiki Federalnej są opisane N-fenylformamidyny, zawierające metyl w pozycji orto i chlor w pozycji para pierścienia fenylowego. Amidyny te mają właściwości roztoczobójcze.

Amidyna stanowiąca substancję czynną środka według wynalazku ma nie tylko doskonałe właściwości roztoczobójcze, ale nieoczekiwanie wykazuje również dobre właściwości grzybobójcze. Tak na przykład związek analogiczny do związku o wzorze 2, lecz mający w pozycji para chlor, a nie

2

brom, nie wykazuje żadnego działania w stosunku do Erysiphe, zaś związek, mający w tej pozycji brom, działa w 90 procentach zabójczo.

Amidynę o wzorze 2 otrzymuje się znaną metodą stosowaną przy wytwarzaniu związków formamidynowych, przy czym w przypadku otrzymania amidyny o wzorze 3, w którym X oznacza wodór, otrzymaną amidynę traktuje się środkami bromującymi.

Przy wytwarzaniu amidyny można postępować w ten sposób, że odpowiedni, podstawiony izocyanian ogrzewa się z dwumetyloformamidem, przy czym przebieg reakcji kontroluje się obserwując wydzielanie się CO_2 . Ten sam cel można oczywiście osiągnąć stosując inne metody, na przykład poddając reakcji z odpowiednio podstawionymi toluidynami produkty reakcji dwumetyloformamidu z fosgenem, chlorkiem tionylu lub chlorkami fosforu.

Reakcję można też prowadzić w ten sposób, że o-toluidynę przeprowadza się najpierw w N-(o-metylofenylo)-N', N'-dwumetyloformamidynę i następnie bromuje w pozycji para. To późniejsze bromowanie można na przykład wykonywać w prosty sposób, poddając uzyskaną amidynę działaniu bromu w środowisku rozpuszczalnika, na przykład lodowatego kwasu octowego lub innego rozpuszczalnika organicznego, jak pirydyna, dioksan, czterochlorek węgla itp. Jako środek bromujący

można też stosować związki addycyjne bromu i pirydyny lub dioksanu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że bromowanie zachodzi tu praktycznie biorąc wyłącznie w pozycji para. Takiego jednokierunkowego bromowania nie można było spodziewać się.

Środki według wynalazku można stosować nie tylko jako środki roztoczobójcze. W stężeniu nieszkodliwym dla roślin wykazują one również silne działanie zabójcze dla szkodliwych mikroorganizmów, jak grzyby, na przykład *Alternaria solani*, *Phytophthora anfestans* i *Septoria apii* oraz inne, które powodują wiele chorób roślin.

Sposób wytwarzania środka do zwalczania szkodliwych organizmów zwierzęcych i roślinnych polega na zmieszaniu z nośnikami stałymi lub ciekłymi amidyny o wzorze 2, otrzymanej według wyżej wspomnianych sposobów i ewentualnie dodawanie do mieszaniny znanych substancji dodatkowych, takich jak środki dyspergujące, emulgujące, polepszające przyczepność względnie zdolność wnikanía.

W celu wytwarzania roztworów związków o wzorze 2, dających się bezpośrednio rozpylać, stosuje się na przykład frakcje olejów mineralnych o średniej temperaturze wrzenia, jak olej do silników wysokoprężnych, nafta świetlna, oleje ze smoły węglowej i oleje pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz węglowodory, jak alkilowane naftaleny i czterowodoronaftaleny, ewentualnie przy użyciu mieszanin ksylenów, cykloheksanole, ketony oraz chlorowane węglowodory, jak czterochloroetan lub mieszanina trój- i czterochloroetanu, trójchloroetylen lub trój- i czterochlorobenzen.

Formy użytkowe środków zawierające wodę szczególnie korzystnie przygotowuje się ze stężonych emulsji, past lub dających się rozpylać zwilżalnych proszków, dodając do nich wodę. Jako środki emulgujące lub dyspergujące brane są pod uwagę produkty niejonowe, na przykład produkty kondensacji z tlenkiem etylenu alifatycznych alkoholi, amin lub kwasów karbonowych, mających długi łańcuch węglowodorowy o 10–20 atomach węgla, jak produkt kondensacji alkoholu oktadecylowego z 25–30 molami tlenu etylenu, względnie produkty kondensacji oleiloaminy z 15 molami tlenu etylenu lub dodecylomerkaptanu z 12 molami tlenu etylenu. Z anionoczynnych środków emulgujących, które można tu stosować, należy wymienić sól sodową kwasu dodecylobenzenosulfonowego, sól potasową lub sól trójetanolaminy kwasu olejowego lub kwasu abietynowego, albo mieszanin tych kwasów, względnie sól sodową jednego z kwasów naftenosulfonowych. Jako kationoczynne środki dyspergujące bierze się pod uwagę czwartorzędowe związki amoniowe, jak bromek cetylopyridyniowy lub chlorek dwuhydroksyetylobenzylododecyloamoniowy.

Do wytwarzania środków dających się rozpylać i rozsypywać można jako stałe nośniki stosować talk, kaolin, bentonit, węgiel wapniowy, fosforan wapniowy, a także węgiel, mączkę korkową, mączkę drzewną i inne materiały pochodzenia roślinnego. Bardzo celowe jest też wytwarzanie środków według wynalazku w postaci ziarnistej. Różne od-

miany, w jakich środek ten może być stosowany, mogą zawierać dodatkowo znane substancje, które polepszają rozdrabnianie, przyczepność, odporność na działanie opadów atmosferycznych i zdolność wnikanía. Jako takie dodatki nadają się na przykład kwasy tłuszczowe, żywice, klej kazeina lub alginiany.

Środki według wynalazku mogą być stosowane same lub z innymi środkami do zwalczania szkodników, zwłaszcza ze środkami owadobójczymi, roztoczobójczymi, środkami do zwalczania nicieni, bakterii, grzybów czy chwastów. Zgodnie z wynalazkiem amidyna o wzorze 2 może być stosowana także w postaci gazowej, zwłaszcza do zwalczania roztoczy i ich jaj.

Stosując tę amidynę na przykład wraz z fosforem dwumetylodwuchlorowinyłu lub innym estrem kwasu fosforowego, uzyskuje się środek skuteczny także przeciwko owadom, na przykład przeciwko mszycom. To zastosowanie ma praktyczne znaczenie zwłaszcza przy pracach w cieplarniach.

Przykład I. N-4-bromo-2-metylofenylo-N', N'-dwumetyloformamidyna.

80 g dwumetyloformamidu traktuje się 130 g chlorku tionylu w temperaturze 20°C, stosując chłodzenie i odcinając dostęp wilgoci. Po zakończeniu dodawania chlorku tionylu dolewa się 100 ml benzenu i miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze 40°C, po czym w ciągu 30 minut wkrapla się roztwór 107 g o-toluidyny w 200 ml benzenu i ogrzewa w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu alkalizuje się za pomocą 10 n roztworu wodorotlenku sodowego i oddziela warstwę organiczną. Przez frakcjonowaną destylację uzyskuje się 137 g N-o-metylofenylo-N', N'-dwumetyloformamidyny o temperaturze wrzenia 131–132°C/13 mm Hg. 52 g tego związku rozpuszcza się w 150 ml lodowatego kwasu octowego, ogrzewa do temperatury 80°C i do roztworu wkrapla w ciągu 1,5 godziny roztwór 51,3 g bromu w 50 ml lodowatego kwasu octowego. Następnie zdejmuje się z łaźni i po upływie 2 godzin odparowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość alkalizuje się 10 n roztworem wodorotlenku sodowego i wydzielony olej rozpuszcza w chlorku metylenu. Za pomocą frakcjonowanej destylacji uzyskuje się 49 g produktu o temperaturze wrzenia 95–97°C/0,04 mm Hg.

80 g dwumetyloformamidu w 500 ml toluenu traktuje się 109 g fosgenu w temperaturze 0–5°C, bez dostępu wilgoci. Powstaje biała krystaliczna papka, do której w ciągu 30 minut wkrapla się roztwór 186 g 4-bromo-2-metyloaniliny w 300 ml toluenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się następnie w ciągu 4–6 godzin pod chłodnicą zwrotną i po ostudzeniu alkalizuje się 30 procentowym roztworem wodorotlenku sodowego. Zbiera się warstwę organiczną i frakcjonuje pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując produkt z dobrą wydajnością.

40,5 g N-(o-metylofenylo)-N', N'-dwumetyloformamidyny rozpuszcza się w 500 ml pirydyny i traktuje 40 g bromu, mieszając w ciągu godziny w temperaturze –10 do 5°C. Powstaje rzadka, krystaliczna papka, którą po upływie godziny zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość mie-

sza się z 200 ml wody lodowej i 200 ml benzenu i alkalizuje 30-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego. Oddzieloną warstwę organiczną suszy się siarczanem sodowym, odsącza, odparowuje i pozostałość przedestylowuje przy użyciu kolumny. Otrzymuje się 48,3 g produktu o temperaturze wrzenia 105°C/0,09 mm Hg.

40,5 g N-(o-metylofenylo)-N', N'-dwumetyloformamidyny w 500 ml czterochlorku węgla miesza się z 44,5 g imidu N-bromobursztynowego. Mieszanina ogrzewa się początkowo samorzutnie, a po godzinie ogrzewa się ją od zewnątrz pod chłodnicą zwrotną. Po upływie 4 godzin chłodzi się, odsącza od powstałego imidu bursztynowego, zagęszcza przesącz i pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu kolumny. Otrzymuje się 57,1 g bromowanego produktu o temperaturze wrzenia 103°C/0,08 mm Hg.

40,5 g N-(o-metylofenylo)-N', N'-dwumetyloformamidyny rozpuszcza się w 300 ml dioksanu i w temperaturze 5–10°C traktuje w ciągu godziny zawiesiną produktu addycji otrzymanego przez zmieszanie 40 g bromu i 200 ml dioksanu przy zastosowaniu chłodzenia. Powstaje krystaliczna papka, którą po upływie 4 godzin zagęszcza się. Pozostałość traktuje się w sposób wyżej opisany.

Przykład II. 20 g formamidyny, otrzymanej w sposób podany w przykładzie I, miesza się z 20 g emulgatora rozpuszczalnego w ksylenie, na przykład emulgatora znanego na rynku pod nazwą Toximul Q, a następnie dopełnia do 100 ml ksylenem. Otrzymuje się 20-procentowy koncentrat w postaci emulsji, dającej się dowolnie rozcieńczać wodą.

Przykład III. W celu wypróbowania roztoczo-

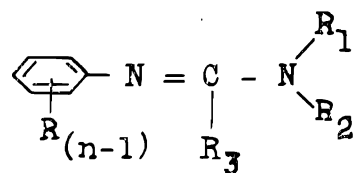
bójczego działania środka, wytworzonego sposobem podanym w przykładzie II, rośliny fasoli (*Phaseolus vulgaris*) w stadium dwóch liści, na 12 godzin przed badaniem okłada się kawałkami zarażonych liści z hodowli. Po upływie 12 godzin na roślinach stwierdzono obecność przedziorka (*Tetranychus telanus*) we wszystkich ruchliwych stadiach rozwoju oraz obecność jaj. Tak zakażone rośliny zroszono dokładnie rozpylonym, zemulgowanym roztworem ksenylowym, zawierającym 0,08% składnika czynnego, sporządzonym jak w przykładzie II. Wyniki określano po upływie 2 i 7 dni, oznaczając procent zabicia. Wyniki te podaje następująca tabela.

	Jaja	Larwy	Osobniki dorosłe
Po upływie 2 dni	—	100	100
Po upływie 7 dni	90—100	100	100

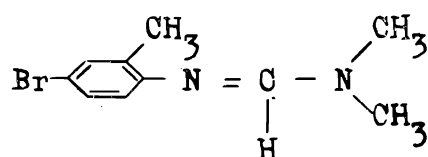
Przy stosowaniu związku, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I, stwierdzono silne działanie zabójcze dla owadów. Stonkowate (*Gastroidia vividula*) uległy zabiciu w 60%-ach.

Zastrzeżenia patentowe

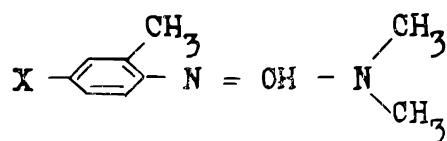
1. Srodek do zwalczania szkodliwych organizmów zwierzęcych i roślinnych zwłaszcza roztoczy, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera amidynę o wzorze 2 ewentualnie w mieszaninie ze znanymi środkami do zwalczania szkodników.
2. Srodek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera amidynę otrzymaną przez traktowanie amidyny o wzorze 3, w którym X oznacza wodor, środkami bromującymi.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3