



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

253733

(11) (82)

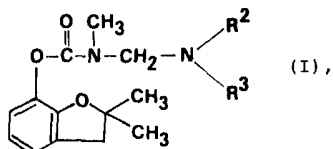
(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 43/12

- (22) Přihlášeno 22 11 85
(21) PV 8445-85
(32) (31)(33) Právo přednosti od 23 11 84
(4346/84) Maďarská lidová republika
- (40) Zveřejněno 16 04 87
(45) Vydáno 15 07 88

- (72) Autor vynálezu LÁNYI GYÖRGY, BUDAPEST, NAGY LAJOS, SZENTENDRE, DÉNES VALÉRIA,
SOMFAI ÉVA dr., RADVÁNY ERZSÉBET, PAP LÁSZLÓ dr., VISNYOVSKY MÁRIA,
DETRE TAMÁS, NAGYMAROS, SZEGÓ ANDRÁS, BUDAPEST (MLR)
- (73) Majitel patentu CHINOIN GYÓGYSZER ÉR VEGYÉSZETI, TERMÉKEK GYÁRA RT., BUDAPEST (MLR)

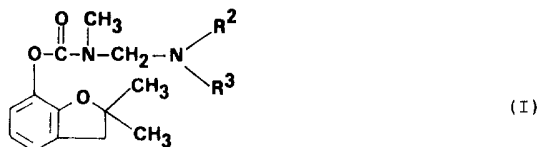
(54) Insekticidní nebo/a akaricidní prostředek a způsob výroby účinné složky

Insekticidní nebo/a akaricidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



Předložený vynález se týká insekticidního nebo/a akaricidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku nové sloučeniny dále definovaného obecného vzorce I. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových sloučenin obecného vzorce I a jejich použití jako účinných látek insekticidních nebo/a akaricidních prostředků.

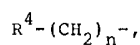
Bylo zjištěno, že nové sloučeniny obecného vzorce I



v němž

R^2 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R^3 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinu se 2 až 8 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce



ve kterém

n znamená číslo 1 nebo 2

R^4 znamená skupinu $-COOR^5$, kde

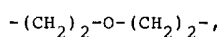
R^5 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo znamená skupinu obecného vzorce II



kde

R^6 a R^7 znamenají atom vodíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s tím omezením, že R^2 a R^3 neznamenají současně metylovou skupinu, nebo

R^2 a R^3 znamenají společně seskupení vzorce



se výtečným způsobem hodí k boji proti hmyzu nebo/a roztočům při ochraně rostlin.

Je známo, že 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmetylkarbamát, který se používá jako desinfekční prostředek půdy (srov. německý patentový spis 1 493 646) je vysoce toxickou látkou. Hodnota LD_{50} při orálním podání krysám činí 8 až 10 mg/kg. Jeho použití je tudíž možné jen ve velkoprovozních podmínkách.

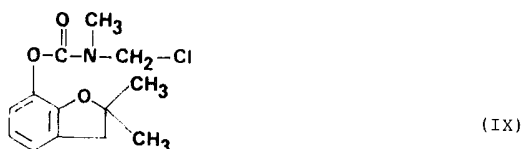
Úkolem předloženého vynálezu bylo tudíž nalézt nové sloučeniny, které by měly vedle nižší toxicity odpovídající účinek.

Nové sloučeniny obecného vzorce I a jejich soli vykazují vynikající účinek jako látky k potírání hmyzu a roztočů a mohou se tudíž používat především v insekticidních nebo/a akaricidních prostředcích jako účinné složky a to samy o sobě nebo se mohou mísit s dalšími přísadami.

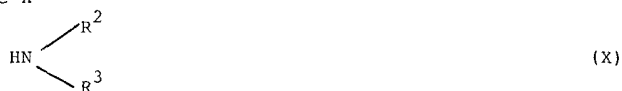
Jejich toxicita je nižší než toxicita sloučenin s podobnou strukturou, resp, tyto nové sloučeniny jsou co do své jednodušší struktury ekonomicky výhodnější a jsou snáze dostupné, než sloučeniny, které mají odpovídající toxicitu.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž insekticidní nebo/a akaricidní prostředek, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu shora uvedeného a definovaného obecného vzorce I nebo její sůl.

Předmětem předloženého vynálezu je dále způsob výroby sloučenin obecného vzorce I a jejich solí, který spočívá v tom, že se na sloučeninu vzorce IX



působí aminem obecného vzorce X



v němž

R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, a získaná sloučenina se popřípadě převede na sůl.

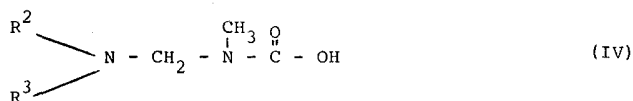
Tento postup, který je předmětem vynálezu bude v další části popisu označován také jako postup c).

Kromě postupu podle vynálezu se mohou sloučeniny obecného vzorce I, jakož i jejich soli připravovat také dále uvedenými postupy a) a b) tím že se

a) na sloučeninu vzorce III



působí reaktivním derivátem kyseliny obecného vzorce IV

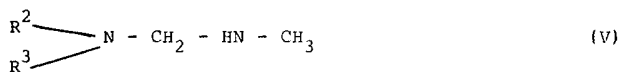


v němž

R^2 a R^3 mají shora uvedený význam,

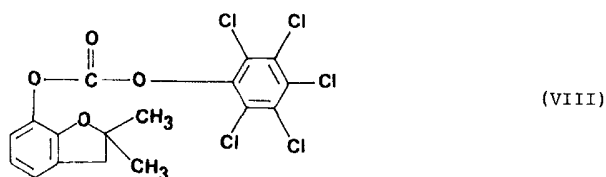
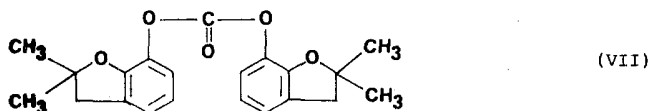
nebo se

b) na sloučeninu obecného vzorce V



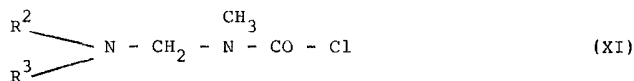
v němž

R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, působí sloučeninou zvolenou ze skupiny, která je tvořena sloučeninou vzorce VI, VII a VIII



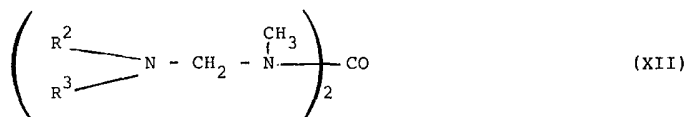
a získaná sloučenina se popřípadě převede na sůl.

Při provádění postupu a) se výhodně postupuje tak, že se jako reaktivního derivátu kyseliny obecného vzorce IV používá halogenidu kyseliny obecného vzorce XI



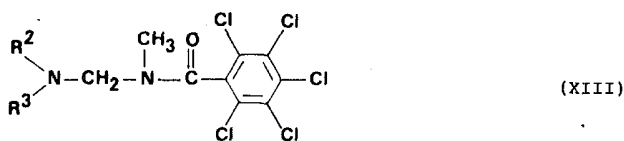
v němž

R^2 a R^3 mají shora uvedené významy, anhydridu obecného vzorce XII



v němž

R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, nebo aktivovaného esteru, výhodně sloučeniny obecného vzorce XIII



Tato reakce se výhodně provádí v přítomnosti aprotického rozpouštědla, jako benzenu nebo toluenu nebo terciárního aminu. Jako terciární aminy se mohou používat trialkylaminy. Reakční teplota se pohybuje mezi 10 až 30 °C.

Při provádění postupu b) se výhodně postupuje tak, jak je popsáno v případě postupu a).

Vyhodněnými vchozími podmínkami postupu c) podle vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce XI, které se připravují reakcí 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranilylmetylkarbamátu s thionylchloridem a paraformaldehydem, popřípadě v přítomnosti aprotických organických rozpouštědel. 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranilylmetylkarbamát se může připravovat z benzofuranolu vzorce III obvyklým postupem, například reakcí s metylisokyanátem.

Při provádění postupu c) podle vynálezu se pracuje v přítomnosti aprotických organických rozpouštědel, jako benzenu při teplotě 10 až 40 °C. Jako pomocných prostředků lze používat terciárních bází.

Sloučeniny obecného vzorce I se mohou, pokud je to žádoucí, převádět na soli. K tvorbě solí se používá anorganických nebo organických kyselin.

Sloučeniny obecného vzorce I mají insekticidní a akaricidní účinek rovněž ve formě solí.

Vynález se rovněž týká prostředků, jako jsou různé na trhu obvyklé směsi účinných látek a přísad, jakož i aplikační formy připravené z těchto prostředků zředěním vodou nebo smísením s dalšími nosnými látkami, které se mohou používat v zemědělství a v jiných oblastech k potírání škůdců.

Prostředky podle vynálezu se mohou s vynikajícím účinkem používat k boji proti škůdcům v jejich libovolném vývojovém stádiu.

Jako hmyz, který je možno hubit pomocí prostředků podle vynálezu, lze uvést například mouchu domácí (Musca domestica), pilouse černého (Calandra granaria), potemníka moučného (Tenebrio molitor), měšice (Aphidoidea), housenky běláška zeleného, vlnovníka švestkového, zrnokaze fazolového (Acanthoscelides obtectus), zavíječe slunečnicového (Homoesoma nubelellum). Zvláště výhodnou oblastí použití je desinfekce půdy, zejména ve sklenících. Prostředky podle vynálezu vykazují také systemický účinek.

Prostředky podle vynálezu mohou vedle účinných látek obsahovat také ještě další přísady. Z těchto možných přísad lze uvést například sloučeniny s biologickým účinkem, především sloučeniny se synergickým účinkem, jakož i různé pomocné látky, které umožňují aplikaci, dopravu a skladování těchto prostředků.

Jako další účinné látky je možno používat insekticidy, nematocidy nebo akaricidy s nejrůznějšími chemickými strukturami nebo různými typy biologických účinků, jakož i fungicidy, látky umožňující regulaci růstu nebo hnojení.

Volba pomocných látek se má přizpůsobit používanému typu prostředku.

Za účelem výroby suspenzních koncentrátů se smísí 1 až 60 % hmotnostních sloučeniny vzorce I se 40 až 99 % hmotnostními takových přísad, které umožňují tvorbu stabilní suspenze. Jako přísady se mohou používat povrchově aktivní látky v množství 1 až 10 % hmotnostních. Jako povrchově aktivní látky je možno uvést: alkylfenolethoxyláty, polyoxyetylenalkyethery, polyoxyetylenestery mastných kyselin, polyoxyetylenethery mastných alkoholů, neionogenní adukty kalciumakrylarylsulfonátu, ethoxylované estery a soli, fosfatované estery a soli, soli ligninsulfonové kyseliny s alkalickými kovy a s kovy alkalických zemin, kondenzační produkty natriumalkylarylsulfonátu a formaldehydu, kresolformaldehydové adukty a podobné sloučeniny.

Dispergovatelný granulát může obsahovat 1 až 99 % hmotnostních sloučeniny obecného vzorce I nebo její soli a 99 až 1 % hmotnostní pomocné látky. Jako pomocné látky se mohou používat anionické nebo/a neionogenní povrchově aktivní látky v množství 0,1 až 1 % hmotnostní.

Jako takové jsou výhodné soli alkyl- a aryl-sulfonových kyselin s alkalickými kovy, soli kondenzačních produktů alkylarylsulfonové kyseliny a formaldehydu s alkalickými kovy, alkylarylpolyglykolethery, sulfatované vyšší alkoholy polyetylenoxydy, sulfatované mastné alkoholy, polyglykolestery mastných kyselin a další na trhu obvyklé povrchově aktivní látky.

Granulát může obsahovat 1 až 20 % hmotnostních sloučeniny obecného vzorce I a 80 až 99 % hmotnostních pomocné látky. Jako pomocné látky se používá adheziv, barviv nebo/a nosných látek. Jako adheziva je možno uvést polyvinylalkoholy, polyvinylpyrrolidon, cukry, ligninsulfonáty, polysacharidy nebo/a přírodní oleje. Jako nosné látky je možno uvést písek, práškový vápenec, zemědělské odpadky, jakož i jejich deriváty, jako organické zbytky při výrobě furalu, dále další nosné látky s příslušně velkým povrchem.

Emulzní koncentrát může obsahovat 10 až 50 % hmotnostních sloučeniny obecného vzorce I nebo její soli a 50 až 90 % hmotnostních pomocné látky. Zde se používá takových pomocných látek, které po zředění vodou umožňují tvorbu stabilní emulze. Jako pomocné látky jsou v daném případě výhodné tensidy v množství 1 až 20 % hmotnostních nebo/a stabilizátory v množství 0,1 až 5 % hmotnostních, jakož i organická rozpouštědla v množství, které je potřebné do 100 % hmotnostních.

Jako tensidů se používá směsí anionických a neionogenních tensidů s hodnotou HLB 8 až 14. Jako příklady je možno uvést draselné soli alkylarylsulfonové kyseliny, mono- a diesterů fosforečné kyseliny, nonyl- a tributylfenolpolyglykoletherů, aduktů mastných alkoholů s etylenoxidem, polyglykolesterů mastných kyselin, kondenzačních produktů etylenoxidu a propylenoxidu a blokových polymerů.

Jako rozpouštědla se používají v tomto případě aromatická rozpouštědla, jako xylen, popřípadě ve směsi s cyklohexanolem, butanolem, metyletylketonem, nebo isopropylalkohol.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat také stabilizátory. Pro tento účel se používá sloučenin obsahujících epoxidové skupiny, jako je epichlorhydrin nebo edenol (epoxidovaný sojový olej).

Účinné látky podle vynálezu se mohou mísit s dalšími účinnými látkami, výhodně s takovými látkami, které mají synergický účinek, aby se snížilo potřebné používané množství. Tyto směsi jsou výhodné při ošetřování částí rostlin a na místech, kde dochází ke styku s teplotnými.

Jako další účinnou látku se synergickým účinkem je možno používat výhodně piperonyl-butoxid.

Předložený vynález se rovněž týká způsobu potírání škodlivého hmyzu, roztočů nebo/a hlístic v jejich libovolném vývojovém stádiu, přičemž se používá sloučenin obecného vzorce I nebo jeho solí nebo prostředků, které tyto účinné látky obsahují.

Prostředky podle vynálezu se mohou dále používat jako prostředky k desinfekci půdy, nebo k ošetřování částí rostlin ve sklenících nebo na polích.

Vynález blíže objasňují následující příklady, které však jeho rozsah v žádaném směru neomezují.

P ř í k l a d 1

104,7 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranylmetyl-N-chlormetylkarbamátu se rozpustí v 600 ml benzenu a k získanému roztoku se během 1 hodiny přidá roztok 37,7 g morfolinu a 43,4 g triethylaminu v 50 ml benzenu. Reakční směs se po dvou hodinách míchání zředí 200 ml vody. Tím se pevné podíly obsažené ve směsi rozpustí. Po rozdělení fází se organická fáze promyje do neutrální reakce, vysuší se síranem sodným a zbaví se rozpouštědla. Ve formě zbytku se získá 120,1 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-(N'-morfolinylmetyl)karbamátu o teplotě tání 90 až 91 °C.

Po čištění vodnou chlorovodíkovou kyselinou se dosáhne zvýšení teploty tání na 92 až 96 °C.

Elementární analýza: pro $C_{17}H_{24}N_2O_4$
vypočteno 63,75 % C, 7,50 % H, 8,75 % N;
nalezeno 63,86 % C, 7,51 % H, 8,86 % N;

P ř í k l a d 2

40,5 g 2,3-dihydro-2,3-dimetylbenzofuranyl-N-chlormetylkarbamátu se rozpustí ve 250 ml benzenu a přidá se roztok 10,1 g isopropylaminu a 17,2 g triethylaminu v 50 ml benzenu v průběhu jedné hodiny. Reakční směs se po dvou hodinách míchání zpracuje analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1.

Získá se 30,4 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(isopropylaminometyl)karbamátu o teplotě tání 73 až 76 °C:

Elementární analýza: pro $C_{16}H_{24}N_2O_3$
vypočteno 65,75 % C, 8,22 % H, 9,59 % N;
nalezeno 66,01 % C, 8,07 % H, 9,68 % N.

P ř í k l a d 3

24,5 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-chlormetylkarbamátu se rozpustí ve 100 ml benzenu a k tomuto roztoku se při teplotě místnosti během jedné hodiny přidá roztok 10,1 g triethylaminu a 23,8 g N-(beta-ethoxykarbonyletyl)isopropylaminu v 50 ml benzenu. Reakční směs se potom zpracuje analogickým postupem jako je popsán v příkladu 1.

Získá se 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-isopropyl-/N'-beta-ethoxykarbonyletyl)(-)-aminometylkarbamát ve formě oleje.

Elementární analýza: pro $C_{21}H_{31}N_2O_5$
vypočteno 64,37 % C, 7,92 % H, 7,15 % N;
nalezeno 63,9 % C, 8,12 % H, 7,05 % N.

P ř í k l a d 4

13,5 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-chlormetylkarbamátu se rozpustí ve 100 ml benzenu a k získanému roztoku se během jedné hodiny přidá roztok 6,06 g triethylaminu a 12,8 g 3,4-dimethoxy-beta-fenyletylaminu ve 30 ml benzenu. Reakční směs se potom zpracuje analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1.

Získá se 15,4 g olejovitého 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(beta-3,4-/dimethoxy/fenyletyl)aminometylkarbamátu.

Elementární analýza: $C_{23}H_{30}N_2O_5$
vypočteno 66,66 % C, 7,25 % H, 6,76 % N;
nalezeno 67,0 % C, 6,85 % H, 6,23 % N.

P ř í k l a d 5

53,8 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-chlormetylkarbamátu se rozpustí ve 250 ml benzenu a k tomuto roztoku se při teplotě místnosti přidá během jedné hodiny roztok 15,25 g 1,1-dimethylhydrazinu a 25,25 g triethylaminu v 50 ml benzenu. Získaná suspenze se po dvou hodinách míchání zfiltruje.

Získá se 51 g hydrochloridu 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-/1,1'-dimethylhydrazino/metyl)karbamátu o teplotě tání 107 až 110 °C.

Elementární analýza: pro $C_{15}H_{24}ClN_2O_3$
vypočteno 54,63 % C, 7,28 % H, 12,75 % N, 10,77 % Cl;
nalezeno 53,61 % C, 7,27 % H, 11,94 % N, 10,88 % Cl.

P ř í k l a d 6

16,4 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranolu se rozpustí v 50 ml toluenu a do tohoto roztoku se po dobu 1 hodiny při teplotě -5 °C zavede 14,9 g fosgenu. K vážání kyselin se po částech přidává při teplotě -5 až 0 °C 5N roztok hydroxidu sodného, přičemž se hodnota pH udržuje pod 7. Po jedné hodině se toluenová fáze oddělí, promyje se vodou do neutrální reakce, vysuší se síranem sodným a zbaví se rozpouštědla. Zbýlý 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranylester chlormravenčí kyseliny se rozpustí ve 100 ml benzenu. K tomuto roztoku se při teplotě +5 až +10 °C přikape během jedné hodiny roztok 15,6 g N-metylmorfolinomethylaminu a 12 g triethylaminu v 50 ml benzenu. Jinak se postupuje analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1.

Získá se 25,1 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-morfolinometyl)-karbamátu. Teplota tání 92 až 95 °C. Tento produkt je identický s produktem vyrobeným v příkladu 1. (Směsná teplota tání nevykazuje žádanou depresi).

P ř í k l a d 7

22,6 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranylesteru chlormravenčí kyseliny se rozpustí ve 100 ml benzenu a k tomuto roztoku se přidá roztok 29,3 g pentachlorfenolu ve 100 ml benzenu. Reakční směs se přidáním 5N roztoku hydroxidu sodného nebo triethylaminu upraví na hodnotu pH 7. K získanému benzenovému roztoku se po promytí do neutrální reakce přikape během jedné hodiny při teplotě 20 °C roztok 14,3 g N-metylmorfolinomethylaminu a 11 g triethylaminu v 50 ml benzenu. Reakční směs se po třech hodinách míchání zpracuje analogickým způsobem jako v příkladu 3. Získá se 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-morfolinometyl)karbamát o teplotě tání 92 až 96 °C.

P ř í k l a d 8

13 g N-morfolinomethylaminu se rozpustí ve 100 ml toluenu a do tohoto roztoku se při teplotě -5 až 0 °C zavede 14,0 g fosgenu. K získanému N-metyl-N-morfolinomethylamino-karbonylchloridu se přidá roztok 15 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranolu a 10 g triethylaminu v 50 ml benzenu. Reakční směs se zpracuje analogickým způsobem jako v příkladu 3. Získá se 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-morfolinometyl)karbamát o teplotě tání 92 až 95 °C (produkt je shodný s produktem připraveným podle příkladu 1).

P ř í k l a d 9

13 g N-morfolinometylmethylaminu se rozpustí ve 100 ml toluenu a do tohoto roztoku se během jedné hodiny při teplotě -5 až 0 °C zavede 7 g fosgeny. K vázání kyseliny se přidá 5N roztok hydroxidu sodného a hodnota pH se upraví na 7. Toluénová fáze se po dvou hodinách promyje vodou do neutrální reakce a k získanému roztoku bis-[N-metyl-N-(morfolinu-metyl)karbamidu se přidá roztok 15,8 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranolu a 10,1 g triethylaminu v 50 ml vody při teplotě místnosti v průběhu jedné hodiny. Reakční směs se potom promyje vodou, organická fáze se oddělí, vysuší se a zbaví se rozpouštědla. Zbytek se přidáním chlorovodíkové kyseliny převede na sůl. Po přidání báze se získá 22,7 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-morfolinometyl)karbamátu o teplotě tání 92 až 96 °C.

P ř í k l a d 10

K roztoku N-metyl-N-(morfolinometyl)aminokarbonylchloridu v toluenu se přidá roztok 29,3 g pentachlorfenolu a 11 g triethylaminu ve 100 ml benzenu. K reakční směsi, která obsahuje pentachlorfenylester N-metyl-N-morfolinometylamino-karboxylové kyseliny, se přidá po dvou hodinách roztok 15,8 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranolu a 11 g triethylaminu v 50 ml toluenu při teplotě místnosti v průběhu jedno hodiny. Po dvou hodinách míchání se reakční směs zředí vodou, promyje se do neutrální reakce, organická fáze se oddělí, vysuší se síranem sodným a zbaví se rozpouštědla. Zbytek se převede na sůl přidáním zředěné sírové kyseliny. Po přidání báze se získá 23,1 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-morfolinometyl)karbamátu o teplotě tání 92 až 95 °C.

P ř í k l a d 11

V roztoku 4 g Atlox 4 862 ve směsi 7 g etylenglykolu a 52,6 g vody se pomocí desaglomeračního míchadla (Ultra turax 15 N, rychlost 15 m/s) disperguje 35 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-morfolinometyl)karbamátu. Získaná suspenze se rozemele ve 200 ml ochlazeného Attritolu v přítomnosti 100 ml křemenných skleněných perel o průměru 2 mm, přičemž doba mletí činí 45 minut při 750 otáčkách za minutu. K rozemletému produktu se přidají 2 g Soitem 22 FL/N a skleněná perle se oddělí na sítu s velikostí otvorů 1,5 mm. V suspenzi se potom během 5 minut disperguje pomocí desaglomeračního míchadla (Ultra Turax 15 N) 0,2 g Tensiofix 821. Vzniklá pěna se odstraní přidáním 0,2 g Tensiofix LO 51. V takto získaném produktu činí velikost částic účinné látky u 95 % pod 5 μm a vykazuje suspendovatelnost 90 % (CIPAC) a výtokovou rychlost 52 s (Fordův výtokový pohárek č. 4).

Uvedenou metodou byly připraveny prostředky následujícího složení:

účinná látka	1 až 60 % hmotnostních
anionické a neionogenní	
povrchově aktivní látky	1 až 7 % hmotnostních
prostředek proti mazu	5 až 10 % hmotnostních
prostředek zpomalující sedimentaci	0,1 až 0,5 % hmotnostního
prostředek proti pění	0,1 až 0,5 % hmotnostního
voda	do 100 % hmotnostních.

P ř í k l a d 12

Dispergovatelny granulat:

Smes 700 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-morfolinometyl)-karbamatu, 50 g Atlox 4 862, 50 g aerosilu OTB, 10 g Plasdonu K 25 a 190 laktózy se homogenuje po dobu 2 minut míchadlem typu MTH-KV 10 (Papenmeier), počet otáček 1 000 za 1 minutu. Smes se rozemele v mlynu se vzduchovým paprskem (IMRS-80, Fryma). Velikost částic účinné látky činí u 90 % 10 µm. Z 10 g směsi a 1,2 ml vody se během 20 sekundového mletí vytvoří granulat. Granulat se vysuší ve vakuu při teplotě 50 °C. Vysušený produkt se proseje sítem o velikosti otvorů 0,1 popřípadě 1,0 mm. Suspendovatelnost činí 84 % (CIPAC).

Uvedeným postupem byl připraven granulat následujícího složení:

účinná látka	1 až 99 % hmotnostních
syntetická kyselina křemičitá	0,1 až 2 % hmotnostní
dispergátor	0,1 až 10 % hmotnostních
anionické a neionogenní povrchově aktivní látky	0,1 až 5 % hmotnostních
makromolekulární adhezivum	0,2 až 2 % hmotnostní
cukr	do 100,0 % hmotnostních

P ř í k l a d 13

Granulat

Smísí se 5 % hmotnostních 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-isopropyl-N'-beta-ethoxykarbonyletyl)aminometylkarbamatu s 10 % hmotnostními dimetylformamidu a 85 % organických odpadů z výroby furalu (velikost částic 0,2 až 1 mm).

Tímto způsobem se může vyrábět granulat následujícího složení:

účinná látka	1 až 20 % hmotnostních
rozpuštědlo	3 až 10 % hmotnostních
nosná látka	do 100 % hmotnostních.

P ř í k l a d 14

Emulzní koncentrát

25 0 hmotnostních 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-isopropylaminometylkarbamatu se rozpustí ve 49 % hmotnostních metyletylketonu. K tomuto roztoku se přidá 1 % hmotnostních epoxidovaného sojového oleje (Edenol) a 25 % hmotnostních emulgátoru.

Jako emulgátoru se použije směsi následujícího složení:

15 % hmotnostních ATLOX-4 857 B
10 % hmotnostních ATLOX 3 400 B
62,5 % hmotnostního SHELLSOL R a
12,5 % hmotnostního isopropylalkoholu.

Uvedeným způsobem se mohou vyrábět emulzní koncentráty následujícího složení:

účinná látka	10 až 50 % hmotnostních
inogenní a neinogenní povrchově	
aktivní látky	5 až 10 % hmotnostních
stabilizátor	0,1 až 1,5 % hmotnostního
rozpuštědlo	do 100 % hmotnostních.

P ř í k l a d 15

Z účinných látek se připraví řada roztoků s koncentracemi 1 % hmotnostního, 0,04 % hmotnostního, 0,008 % hmotnostního a 0,0016 % hmotnostního v acetonu. 0,5 ml těchto roztoků se nakape na filtrační papír o průměru 9 cm (Whatman č. 1), který je vloženo do Petriho misky. Po odpaření rozpuštědla se do Petriho misky vloží imága zrnokaze fazolového (*Acanthoscelides obtectus*) o stáří 1 až 2 týdnů. Vždy ve 3 Petriho miskách se testuje vždy 10 až 15 imág na jednu testovanou koncentraci. Insekticidní účinek se hodnotí po 24 hodinách spočítáním usmrčených a paralyzovaných exemplářů hmyzu. Při kontrolním pokusu (při ošetření pouhým rozpuštědlem) nedošlo k usmrcení žádného z pokusných exemplářů hmyzu.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

účinná látka	mortalita v % při koncentraci účinné látky (% hmotnostní)				
	1	0,2	0,04	0,008	0,0016
3	97	80	53	27	0
1	100	97	87	50	0
4	100	87	70	37	0
2	100	100	60	40	0
Dioxacarb	100	93	43	30	0
Carbofuran	100	100	100	93	0

P ř í k l a d 16

Z účinných látek se připraví řada roztoků o různých koncentracích stejně jako v příkladu 15. Na ošetřený filtrační papír se vloží imága mouchy domácí (*Musca domestica*) o stáří 3 až 5 dnů pod narkózou oxidem uhličitým. Na jednu koncentraci se testují vždy 3 Petriho misky s obsahem 10 až 15 imág. Insekticidní účinek účinných látek podle vynálezu a srovnávacích látek (standardu) se hodnotí po 24 hodinách na základě procentního podílu usmrčených exemplářů mouchy domácí. Při kontrolním pokusu (ošetření pouze rozpuštědlem) nedošlo k usmrcení žádného z exemplářů mouchy domácí.

Výsledky dosažené při tomto pokusu jsou shrnuty v následující tabulce:

T a b u l k a

účinná látka	mortalita v % při koncentraci účinné látky (v % hmotnostních)				
	1	0,2	0,04	0,008	0,0016
3	97	70	40	33	0
1	100	80	43	40	30
4	100	83	37	20	0
2	90	67	30	10	0
Dioxacarb	100	90	17	10	0
Carbofuran	100	100	67	53	43

P ř í k l a d 17

Za použití 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N⁻-morfolinometyl)-karbamátu popřípadě Dioxacarbú popřípadě Carbofuranu se připraví řada roztoků, které obsahují na 0,5 μl 40,5, 13,5, 4,5, 1,5, 0,5, 0,16, a 0,05 mg účinné látky. Vždy 0,5 μl těchto roztoků se nanese pomocí stříkačky (Hamilton) na dorsální část kutikula larev potemníka skladištního (*Tribolium confusum*) v 6. larválním stádiu. Stáří larev bylo zjišťováno na základě průměrné hmotnosti larev ($1,8 \pm 0,47$ mg) (Sokoloff 1972). Na jednu koncentraci bylo testováno vždy 10 larev při dvojnásobném opakování pokusu. Insekticidní účinek účinných látek byl vyhodnocen po 96 hodinách stanovením procentuálního podílu usmrcených exemplářů pokusného hmyzu. Při použití 0,5 μl acetonu jakožto kontroly nebyla zjištěna žádná mortalita pokusného hmyzu. Výsledky dosažené při tomto pokusu jsou shrnuty v následující tabulce:

účinná látka	mortalita larev v % při dávce (μg/larva)						
	40,5	13,0	4,5	1,5	0,5	0,16	0,03
1	100	100	95	90	90	80	75
Dioxicarb	80	55	50	50	45	40	25
Carbofuran	100	100	100	100	100	70	30

P ř í k l a d 18

Stanovení akutní toxicity:

	samci kryš	samice kryš
2,3-dihydro-2,2-dimetyl- -7-benzofuranyl-N-metyl-N- -(N ⁻ -(isopropyl)-N ⁻ -beta- ethoxykarbonyletyl)emino- methylkarbamát	23,26 mg/kg	31,84 mg/kg
2,3-dihydro-2,2-dimetyl- -7-benzofuranyl-N-metyl- -N-(N ⁻ -morfolinometyl)- karbamát	50,0 mg/kg	50,0 mg/kg
Carbofuran	8 až 14 mg/kg	

P ř í k l a d 19

Výroba výchozí látky:

K roztoku 88,8 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metylkarbamátu v 700 ml benzenu se přidá 12,6 g paraformaldehydu, načež se v průběhu 1 hodiny přikape 48,8 g thionylchloridu. Po 2 hodinách se reakční směs vyčeří, zfiltruje se na gelu a rozpouštědlo se odstraní.

Získá se 104,7 g 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-chlormetylkarbamátu o teplotě tání 115 až 118 °C.

Elementární analýza: pro C₁₃H₁₆ClNO₃
 vypočteno 57,88 % C, 5,95 % H, 5,19 % N, 13,17 % Cl;
 nalezeno 57,67 % C, 6,17 % H, 5,22 % N, 12,06 % Cl.

P ř í k l a d 20

Granulát:

3 % hmotnostní 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-(N⁻-morfolinometyl)karbamátu se smísí s 6 % hmotnostními piperonylbutoxidu a 15 % hmotnostními dimetylformamidu jakož i se 76 % hmotnostními organických zbytků z výroby furalu (velikost částic 0,2 až 1 mm).

Tímto způsobem se může připravit granulát následujícího složení:

účinná látka	1 až 10 % hmotnostních
piperonylbutoxid	2 až 20 % hmotnostních
rozpouštědlo	5 až 20 % hmotnostních
nosná látka	do 100 % hmotnostních

P ř í k l a d 21

Emulzní koncentrát:

20 % hmotnostních 3,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N⁻-morfolinometyl)-karbamátu, 15 % hmotnostních piperonylbutoxidu a 7 % hmotnostních ATLOX 3 276 FLN se smísí s 58 % hmotnostními xylenu.

Tímto způsobem se mohou připravovat emulzní koncentráty následujícího složení:

účinná látka	5 až 30 % hmotnostních
piperonylbutoxid	10 až 30 % hmotnostních
inogenní a neinogenní	
povrchově aktivní látky	5 až 15 % hmotnostních
rozpouštědlo	do 100 % hmotnostních.

P ř í k l a d 22

Test na synergický účinek

Ze sloučeniny č. 1 se připraví řada roztoků v acetonu o koncentracích 0,6, 0,2, 0,067, 0,022 % hmotnostního. Vždy 0,5 ml z těchto roztoků se nakape do Petriho misek vyložených filtračním papírem (Whatman č. 1) o průměru 9 cm, přičemž uvedené filtrační papíry se před tím upraví nakapáním 0,5 ml 0,04% (% hmotnostní) roztoku piperonylbutoxidu. Po odpaření acetonu se na filtrační papír vloží imága mouchy domácí (Musca domestica) o stáří 3 až 5 dnů pod narkózou oxidem uhličitým. Hodnocení pokusu se provádí analogickým způsobem jako v příkladu 16.

Výsledky tohoto testu jsou shrnuty v následující tabulce:

T a b u l k a

účinná látka	mortalita v % při koncentraci účinné látky v % hmotnostních			
	0,6	0,2	0,067	0,022
1	100	100	78	32
1 ≠ piperonylbutoxid	100	100	100	69
Carbofuran	100	100	100	71

P ř í k l a d 23

Test na systemický účinek

Granulát z příkladu 13 s obsahem účinné látky 5 % hmotnostních se v dávce 15 kg/ha a 7,5 kg/ha nanese na půdu naplněnou do květináčů. Do půdy byla vložena semena bobu koňského (*Vicia faba*). Dva týdny staré rostliny se infikují vždy 20 exempláři mšice *Megoura viciae*. Po 48 hodinách se vyhodnotí mortalita.

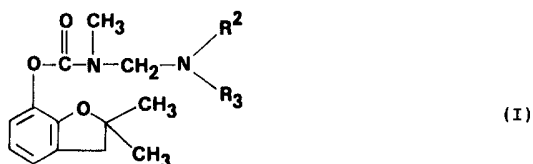
Vásledky dosažené při tomto testu jsou uvedeny v následující tabulce:

T a b u l k a

účinná látka	mortalita v % při dávce	
	15 kg/ha	7,5 kg/ha
13	100	38
CHINUFUR 5 G	100	56
neošetřená kontrola	0	0

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

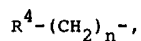
1. Insekticidní nebo/a akaricidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



v němž

R^2 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R^3 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, dialkylamínoskupinu se 2 až 8 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce



ve kterém

n znamená číslo 1 nebo 2,

R^4 znamená skupinu $-COOR^5$ kde

R^5 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo znamená skupinu obecného vzorce II

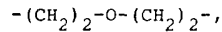


kde

R^6 a R^7 znamenají atom vodíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s tím omezením, že R^2 a R^3 neznamenají současně metylovou skupinu,

nebo

R^2 a R^3 znamenají společně seskupení vzorce



nebo sůl této sloučeniny.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-morfolinylmetyl)karbamát nebo jeho sůl.

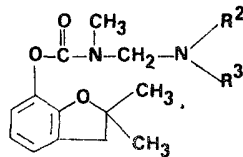
3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(isopropylaminometyl)karbamát nebo jeho sůl.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-isopropyl-N'-beta-ethoxykarbonyletyl)-aminometylkarbamát nebo jeho sůl.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(3,4-dimethoxyfenyletyl)aminometylkarbamát nebo jeho sůl.

6. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranyl-N-metyl-N-(N'-1,1-dimethylhydrazinometyl)karbamát nebo jeho sůl.

7. Způsob výroby derivátů benzofuranu obecného vzorce I

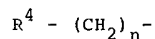


(I)

v němž

R^2 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R^3 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinu se 2 až 8 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce



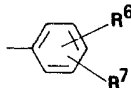
ve kterém

n znamená číslo 1 nebo 2,

R^4 znamená skupinu $-COOR^5$,

kde

R^5 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo znamená skupinu obecného vzorce II



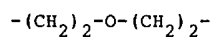
(II)

kde

R^6 a R^7 znamenají atom vodíku nebo alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s tím omezením, že R^2 a R^3 neznamenaají oba současně metylovou skupiní,

nebo

R^2 a R^3 znamenají společně seskupení vzorce



jakož i jejich soli, účinných podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na sloučeninu vzorce vzorce IX



působí aminem obecného vzorce X



v němž

R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, a získaná sloučenina se popřípadě převede na sůl nebo se ze soli uvolní.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se reakce provádí se sloučeninou vzorce IX, připravené z 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranylmetylkarbamátu, získaného z benzofuranolu vzorce III



a metylisokyanátu, reakcí s thionylchloridem a paraformaldehydem, výhodně v přítomnosti aprotických organických rozpouštědel.

9. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti aprotických rozpouštědel, jako benzenu, a v přítomnosti terciárních bází při teplotě 10 až 40 °C.