

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTARSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

185 066

B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZOB

C 07 C 127/22
C 07 C 157/12
A 01 N 47/34

A bejelentés napja: (22) 81.11.20. (21) 3477/81.

A bejelentés elsőbbsége: (33) DE:

(32) 80.11.22.

(31) (P 30 44 055.2), 81.06.15 (P 31 23 720.7)

A közzététel napja: (41) (42) 1983.10.28.

Megjelent: (45) 1988.10.10.



Feltalálók: (72)

dr. Becher Heinz-Manfred, vegyész, Bingen, dr. Prokic-Immel
Richard, biológus, Mainz, dr. Wirtz Walter, entomológus,
Darmstadt, DE

Szabadalmas: (73)

Celamerck GmbH, und Co., KG., Ingelheim am Rhein, DE

(54)

Karbamid-származékokat tartalmazó kártevőirtószeres eljárás
az új karbamid-származékok előállítására

(57) KIVONAT

A találmány az (I) általános képletű karbamid-szár-
mazékokat tartalmazó kártevőirtószeres eljárásra és az (I)
általános képletű vegyületek előállítására vonatkozik.

A képletben

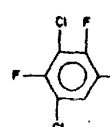
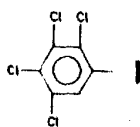
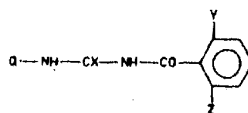
Q (II) vagy (III) képletű csoportot,

X oxigén- vagy kénatomot,

Y klór- vagy fluoratomot és

Z hidrogén-, klór- vagy fluoratomot jelent.

Az új vegyületek előállítására megfelelő anilint
izocianáttal vagy mustárolajjal reagáltatnak, vagy
megfelelő benzamiddal reagáltatnak.



A találmány az (I) általános képletű karbamid-szarmazékokat hatóanyagként tartalmazó rovarirtó szerekre, valamint az (I) általános képletű új karbamid-szarmazékok előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik. Az (I) általános képletben

Q (II) vagy (III) képletű csoportot,

X oxigén- vagy kénatomot,

Y klór- vagy fluoratomot és

Z hidrogén-, klór- vagy fluoratomot jelent.

A 2.123.236. számú német szövetségi köztársasági közzétételi iratban állati kártevők ellen hatásos benzil-karbamid-szarmazékokat ismertettek. Az említett iratban leírt A képletű vegyület kereskedelmi forgalomban lévő szer hatóanyaga (diflubenzuron). Az ismert szer hatásához képest a találmány szerinti kártevőirtószereknek lényegesen jobb hatásuk van, például lárvaszakaszban lévő rovarok ellen.

Előnyösen alkalmazhatók azok a vegyületek, amelyek képletében X, Y és Z oxigénatomot, fluoratomot és fluoratomot; oxigénatomot, klóratomot és fluoratomot; oxigénatomot, klóratomot és hidrogénatomot; kénatomot fluoratomot és fluoratomot; kénatomot, klóratomot és fluoratomot, illetve kénatomot, klóratomot és hidrogénatomot jelent, különösen akkor, ha egyidejűleg Q 2,4-difluor-3,5-diklór-fenil-csoport.

Az új vegyületeket önmagában ismert módon a következő eljárásokkal állíthatjuk elő:

a) egy (IV) általános képletű anilint – Q a fenti jelentésű – egy (V) általános képletű izocianáttal, illetve izotiocianáttal – X, Y és Z a fenti jelentésű – reagáltatunk; vagy

b) egy (VI) általános képletű izocianátot, illetve izotiocianátot – Q és X a fenti jelentésű – egy (VII) általános képletű benzamiddal – Z és Y a fenti jelentésű – reagáltatunk.

Az a) és b) eljárást szobahőmérséklettől a reakcióelegy forráspontjáig terjedő hőmérsékleten hajtjuk végre. Reakcióközeggént közömbös oldószert, például aromás szénhidrogént, így toluolt vagy xilolt, klór-benzolt, piridint, étert, így dioxánt, tetrahidrofuránt alkalmazhatunk, és adott esetben tercier szerves bázis, például trietil-amin vagy piridin jelenlétében dolgozunk.

A kiindulási anyagokat – ha ezek nem ismertek – szokásos módszerekkel önmagában ismert módon állíthatjuk elő.

A (IV) általános képletű anilint a megfelelő nitro-vegyületből állítjuk elő a nitrocsoportnak alkalmas redukálószerrel való redukciójával. A (IV) általános képletű anilinnél foszgénnel, illetve tiofoszgénnel reagáltatva a (VI) általános képletű izocianátot, illetve izotiocianátot kapjuk.

Az (V) általános képletű benzil izocianátot a megfelelő benzamidból oxalil-kloriddal állíthatjuk elő. Az (V) általános képletű benzil izotiocianátot a megfelelő benzil-kloridból és kálium-tiocianáttal állíthatjuk elő.

Az új vegyületek rovar- és atkaölőszerek hatóanyagaiént alkalmazhatók. Ezek a rovar- és atkaölőszerek felhasználhatók káros rovarok és atkák, valamint különböző fejlődési formáik, így hernyók és lárvák irtására. A káros atkákon kívül elsősorban káros rovarok ellen alkalmazhatók; így a Diptera, Coleoptera, Lepidoptera, Hemiptera, Homoptera és Hymenoptera csoportba tartozó ellen. Például megemlíthetjük a következőket: szúnyogok (*Aedes*), mexikói bab-

bogár (*Epilachna*), burgonyabogár (*Leptinotosa*), káposztanövény (*Plutella*), gyapothernyő (*Prodenia*), takácsatka (*Tetranychus*), ciklámenatka (*Tarsonemus*), Dichomeris, pillangók (*Pyroderces*), *Argyroplose ocellana*, téli araszoló, rügysodró, ilonca (*Adoxophyes reticulana*), pókhálós moly, tölgyészövő szőlőilonca, gyűrűsféreg, gyapotpoloska, körtefa-levelszívó és répalégy.

A találmány szerinti szerek előállításához a hatóanyagot a szokásos segéd- és/vagy hordozóanyagokkal szokásos szerekké dolgozzuk fel, például emulzió-koncentrátumokká, szuszpendálható porokká és porozószerekké. A felhasználás permetlévek és porok alakjában történhet körülbelül 0,0005 és 2 % közötti koncentrációban; a nagy hatóanyag-tartalmú (ULV) koncentrátumok hatóanyag-tartalma körülbelül 95 %-ig is terjedhet. A hatóanyag felhasználás mennyisége hektáronként a hatóanyagtól és a haszonnövénytől függően körülbelül 0,005–0,5 kg, előnyösen 0,01–0,25 kg lehet.

A következő példákban ismertetjük néhány szer összetételét és előállítását.

Szuszpendálható por

25 %	hatóanyag (III vegyület),
55 %	kaolin,
10 %	kolloid kovasav,
9 %	ligninszulfonát (diszpergálószert),
1 %	nátrium-tetrapropilén-benzolszulfonát (nedvesítőszert).

Az alkotórészeket szokásos módon szuszpendálható porrá (szemcseméret: kisebb, mint 4 μ) dolgozzuk fel. Felhasználáshoz vízzel permetlevet állítunk elő, amely 0,0005–0,5 % hatóanyagot tartalmaz.

Folyékony koncentrátum

10 %	hatóanyag (I vegyület),
80 %	ciklohexanon,
10 %	etoxilezett nonil-fenol

Porozószert

2 %	hatóanyag (IV vegyület),
98 %	talcum.

Szuszpendálható por

60 %	hatóanyag (VI vegyület),
15 %	kaolin,
15 %	kolloid kovasav,
9 %	kalcium-ligninszulfonát,
1 %	nátrium-tetrapropilén-benzolszulfonát.

ULV (igen kis térfogatú) koncentrátum

90 %	hatóanyag (II vegyület),
6 %	polietilén-glikol-monometil-éter,
4 %	nonil-fenil-poliglikol-éter.

A találmány szerinti szerek hatékonyságát a bevezetőben említett, ismert diflubenzuront tartalmazó szer hatásával összehasonlítva határozzuk meg.

A vizsgálatot laboratóriumi körülmények között lárvákkal (*Aedes aegyptii*, A) és hernyókkal (*Spodoptera littoralis*, B) végeztük. Az LD₅₀ értéket határoztuk meg ppm hatóanyagban, és a permetlevet a hatóanyagok 0,1–0,5 %-os acetonos oldatának vízzel való hígításával készítettük. A következő hatóanyagokat vizsgáltuk:

55	I N-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2-klór-6-fluor-benzil)-karbamid,
	II N-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2-klór-benzil)-tiokarbamid,
	III N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2,6-difluor-benzil)-karbamid,
60	IV N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2-klór-benzil)-

- io-karbamid,
 V N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2-klór-6-fluor-benzoi)l-karbamid,
 VI N-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2,6-difluor-benzoi)l-karbamid,
 VII N-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2-klór-benzoi)l-karbamid,
 VIII N-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2,6-difluor-benzoi)l-tiokarbamid,
 IX N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2,6-diklór-benzoi)l-karbamid,
 X N-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2-klór-6-fluor-benzoi)l-tiokarbamid.

Hatóanyag jele	LD ₅₀ -A (ppm)	LD ₅₀ -B (ppm)
Diflubenzuron (ismert)	0,0031	3,4
I	0,0016	0,042
II	—	0,30
III	0,00084	0,3
IV	—	0,4
V	0,00094	0,65
VI	0,00085	0,013
VII	0,0021	0,37
VIII	0,00098	0,08
IX	0,0014	0,51
X	0,0011	0,27

Az új vegyületek és kiindulási anyagaik előállítását részletesen ismertetjük a következő példákban.

A) A kiindulási vegyületek előállítása

1) 2,4-Difluor-3,5-diklór-nitro-benzol

261 g (1,0 mól) 2,3,4,5-tetraklór-nitro-benzol 1000 ml tiszta, vízmentes dimetil-formamiddal⁽¹⁾ készült oldatához hozzáadunk 250 g vízmentes, körülbelül 200 °C-os kálium-fluoridot⁽²⁾. A kapott elegyet 15 óra hosszat 140 °C-on alaposan keverjük. Ezután a reakcióelegyet 40 °C-ra hűtjük, az oldatlan anyagot kiszűrjük és dimetil-formamiddal mossuk. Az egyesített szűrletekből az oldószert vákuumban oszlopon ledesztilláljuk. A desztillációs maradékot 1,5 liter diizopropil-éterben feloldjuk. A kapott oldatot 3 ízben 250–250 ml telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal kirázzuk. Ezután magnézium-szulfáton szárítjuk és szárazra pároljuk. A maradékot víz-sugár szivattyú vákuumába desztilláljuk. Kitermelés 142 g (0,62 mól, 62%). Forráspontja 20 mbar nyomáson 119–122 °C.

(1) foszfor-pentoxidon, majd molekulaszáritással szárítva.

(2) 600 °C-on több órás izzással szárítva.

2) 2,4-Difluor-3,5-diklór-anilin

114 g (0,50 mól) 2,4-difluor-3,5-diklór-nitro-benzol, 2 liter víz és 10 ml ecetsav elegyéhez keverés közben 95–100 °C-on 140 g (2,5 mól) vasport adunk. A kapott reakcióelegyet 8 óra hosszat 95–100 °C-on alaposan keverjük. Ezután hozzáadunk 50 ml 40 %-os nátrium-hidroxid oldatot és az elegyet vízgőzzel desztilláljuk. A képződött difluor-diklór-anilin a vízzel együtt távozik. A desztillálás befejezése után a heterogén desztillátumból a terméket etilén-kloriddal extrahálva különítjük el. A szerves fázisból az

oldószert ledesztilláljuk és a kapott terméket víz-sugár szivattyú vákuumában desztilláljuk. Kitermelés 91,5 (0,46 mól, 92%). Forráspontja 20 mbar nyomáson 118–121 °C.

3) 2,4-Difluor-3,5-diklór-fenil-izocianát

39,6 g (0,20 mól) 2,4-difluor-3,5-diklór-anilin 400 ml toluóllal készült oldatába erőteljes keverés közben addig vezetünk hidrogén-kloridot, míg a csapadékkepződés befejeződik. A kapott heterogén elegyet 5–10 °C-ra lehűtjük. Ezen a hőmérsékleten keverés közben 40 g (0,4 mól) foszgént vezetünk hozzá. Ezután keverés közben lassan felmelegítjük úgy, hogy körülbelül 2 óra alatt 100–105 °C-ra melegedjen, majd 7 óra hosszat ezen a hőmérsékleten keverjük. Vízszita oldatot kapunk, hidrogén-klorid szabadul fel. Ezután az elegybe 1 óra hosszat nitrogén-gáz bevezetésével a foszgént feleslegét eltávolítjuk, majd az oldószert – utoljára vákuumban – ledesztilláljuk. A kapott nyers terméket víz-sugár szivattyú vákuumában desztilláljuk. Kitermelés 35,4 g (0,158 mól, 79%). Forráspontja 20 mbar nyomáson 100–104 °C.

4) 2,6-Difluor-benzoi-izocianát

31,4 g (0,20 mól) 2,6-difluor-benzamid 250 ml toluóllal készült oldatához hozzácsépegtetünk 28 g (0,22 mól) oxalil-kloridot. A kapott oldatot 5 óra hosszat visszafolyatás közben forraljuk. Eközben hidrogén-klorid és szénmonoxid szabadul fel. Az oldószert – utoljára vákuumban – ledesztilláljuk. A kapott terméket olajszivattyú vákuumában desztilláljuk. Kitermelés 28,5 g (0,156 mól, 77%). Forráspontja 0,7 mbar nyomáson 54–56 °C.

Lényegében azonos módon állíthatók elő a következő vegyületek is:

2,6-diklór-benzoi-izocianát, forráspontja 0,13 mbar nyomáson 75–78 °C.

2-klór-6-fluor-benzoi-izocianát, forráspontja 0,13 mbar nyomáson 75–78 °C.

2-klór-benzoi-izocianát, forráspontja 0,13 mbar nyomáson 73–77 °C.

5) 2-Klór-benzoi-izotiocianát

52,5 g (0,30 mól) o-klór-benzoi-klór-100 ml vízmentes toluóllal készült oldatához hozzáadunk 35 g (0,36 mól) finomra porított, vízmentes kálium-rodanitot⁽³⁾. A kapott elegyet 6 óra hosszat visszafolyatás közben forraljuk. Ezután lehűtjük, az oldatlan anyagot kiszűrjük és a szűrletet szárazra bepároljuk, majd víz-sugár szivattyú vákuumában desztilláljuk. Kitermelés: 52 g (0,26 mól, 87%). Forráspontja 21 mbar nyomáson 149–152 °C.

(3) 110 °C-on több óra hosszat szárítjuk, majd eldörzsöljük.

B) Az (I) általános képletű vegyületek előállítása

1. példa

N-(2,4-Difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2-klór-benzoi)l-karbamid

9,0 g (0,040 mól) 2,4-difluor-3,5-diklór-fenil-izocianát, 6,5 g (0,42 mól) 2-klór-benzamid és 100 ml xilol elegyét 5 óra hosszat visszafolyatás közben forraljuk. Ezután lehűtjük, a kivált terméket leszivattással kiszűrjük és szárítjuk. Kitermelés 14,3 g (0,0377

mól, 94%). Olvadáspontja 225–229 °C.

2. példa
N-(2,4-Difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2,6-difluor-benzoil)-karbamid

2,95 g (0,015 mól) 2,4-difluor-3,5-diklór-anilin 50 ml toluóllal készült oldatához hozzáadunk 3 g (0,016 mól) 2,6-difluor-benzoil-izocianátot. A képződött oldatot 15 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük. Ezután a kivált terméket leszívjuk és szárítjuk. Kitermelés 4,2 g (0,011 mól, 73%). Olvadáspontja 221–224 °C.

Hasonló módon eljárva állíthatjuk elő a következő vegyületeket:

- a) N-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2,6-diklór-benzoil)-karbamid, olvadáspontja 238–242 °C.
b) N-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2-klór-6-fluor-benzoil)-karbamid, olvadáspontja 214–218 °C.
c) N-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2-klór-benzoil)-karbamid, olvadáspontja 228–232 °C.
d) N-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2-klór-benzoil)-tiokarbamid, olvadáspontja 150–152 °C.

3. példa
N-(2,3,4,5-Tetraklór-fenil)-N'-(2,6-difluor-benzoil)-karbamid

4 g (0,017 mól) 2,3,4,5-tetraklór-anilin 60 ml toluóllal készült oldatához hozzáadunk 3,9 g (0,020 mól) 2,6-difluor-benzoil-izocianátot. A keletkezett oldatot 1 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük. Ezután a kivált terméket leszívjuk, toluóllal mossuk és szárítjuk. Kitermelés 7 g (0,017 mól, gyakorlatilag kvantitatív). Olvadáspontja 255–257 °C.

A termék egy részét acetonból átkristályosítva olvadáspontja 257–259 °C.

Hasonló módon állítjuk elő a következő vegyületeket:

- a) N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2-klór-6-fluor-benzoil)-karbamid, op. 250 °C fölött,
b) N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2-klór-benzoil)-tiokarbamid, op. 186–187 °C.
c) N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2-klór-benzoil)-karbamid, op. 247–248 °C,
d) N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2,6-difluor-benzoil)-tiokarbamid,
e) N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2-klór-6-fluor-benzoil)-tiokarbamid,
f) N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2-fluor-benzoil)-karbamid,

g) N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2-fluor-benzoil)-tiokarbamid,

- 5 h) N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2,6-diklór-benzoil)-karbamid, op. 260 °C fölött,
i) N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2,6-diklór-benzoil)-tiokarbamid.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

- 10 1. rovarirtószer, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy hatóanyagként 0,0005–95 s% (I) általános képletű karbamid-származékot tartalmaz – ebben a képletben
Q (II) vagy (III) képletű csoportot,
X oxigén- vagy kénatomot,
15 Y klór- vagy fluoratomot és
Z hidrogén-, klór- vagy fluoratomot jelent – szilárd vagy folyékony hordozó-, illetve hígítóanyag – előnyösen természetes vagy mesterséges ásványi örlemény, alifás, ciklusos vagy aromás szénhidrogén, ásványolaj-frakció – és felületaktív adalék – előnyösen ionos vagy nemionos diszpergáló-, emulgeáló- vagy nedvesítőszer – legalább egyikével együtt.
2. Az 1. igénypont szerinti rovarirtószer, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy olyan (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaz, amelynek képletében X, Y és Z oxigénatomot, fluoratomot és fluoratomot; oxigénatomot, klóratomot és fluoratomot; oxigénatomot, klóratomot és hidrogénatomot; kénatomot, fluoratomot és fluoratomot; kénatomot, klóratomot és fluoratomot, illetve kénatomot, klóratomot és hidrogénatomot jelent.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti rovarirtószer, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy olyan (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaz, amelynek képletében Q 2,4-difluor-3,5-diklór-fenil-csoportot jelent.
4. Az 1. igénypont szerinti rovarirtószer, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy hatóanyagként N-(2,3,4,5-tetraklór-fenil)-N'-(2,6-difluor-benzoil)-karbamidot vagy N-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-N'-(2,6-difluor-benzoil)-karbamidot tartalmaz.
5. Eljárás az (I) általános képletű karbamid-származékok előállítására – ebben a képletben Q X, Y és Z az 1. igénypontban megadott –, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy
a) (IV) általános képletű anilint egy (V) általános képletű izocianáttal vagy izotiocianáttal ismert módon reagáltatunk, vagy
b) (VI) általános képletű izocianátot vagy izotiocianátot (VII) általános képletű benzamiddal ismert módon reagáltatunk.
- 25
30
35
40
45

1 db rajz

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
Felelős kiadó: Himer Zoltán

KÓDEX

