



Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP A01n 9/12

Zgłoszono: 19.11.74 (P. 175729)

Pierwszeństwo: 20.11.73 Republika
Federalna
Niemiec

Int. Cl.² A01N 9/12

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

Twórca wynalazku: _____

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

Środek owadobójczy i roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i roztoczobójczy zawierający nowe N-sulfenylowane karbaminiany jako substancję czynną.

Wiadomo, że N-podstawione karbaminiany aryłowe mają właściwości owadobójcze (opis patentowy RFN nr 1949 234).

Wadą tych związków jest, zwłaszcza w niższych dawkach i stężeniach, nieznaczna skuteczność oraz stosunkowo wysoka toksyczność dla stałocieplnych.

Stwierdzono, że silne działanie owadobójcze i roztoczobójcze mają nowe N-sulfenylowane związki o wzorze ogólnym 1, w którym R² oznacza niższy rodnik alkilowy, a R¹ oznacza rodnik fenylowy, naftyłowy lub indanyłowy, które to rodniki są ewentualnie podstawione grupą trójchlorowcometylową, atomem chlorowca, grupą nitrową, cyjanową, podstawioną grupą metylową lub niepodstawioną grupą dioksanilową lub dioksolanyłową, rodnikiem alkilowym, cykloalkilowym, alkenylo-
wym, alkinylowym, grupą alkoksylową, dwualkoksymetylową, alkenoksyłową, alkinoksyłową, alki-
lotio, alkenylo-
lotio, alkinylotio lub dwualkiloamino-
wą do 6 atomów węgla, ponadto oznacza grupę
o wzorze 6, w którym R³ i R⁴ oznaczają rodniki
alkilowe, grupy tioalkilowe, cyjanowe, rodniki fe-
nyłowe lub R³ i R⁴ oznaczają razem pierścień
o wzorze 7, w którym R⁵ oznacza atom wodoru
lub niższy rodnik alkilowy.

Nowe sulfenylowane związki o wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję podstawionych fluorków

2

kwasów karbaminowych o wzorze 2, w którym R² ma znaczenie wyżej podane, ze związkami o wzorze 3, w którym R¹ ma wyżej podane znaczenie, ewentualnie w obecności rozcieńczalnika i środka wiążącego kwas.

Związki o wzorze 1 można również otrzymać przez reakcję chlorków sulfenylowych o wzorze 4, w którym R² ma wyżej podane znaczenie, z karbaminianami o wzorze 5, w którym R¹ ma wyżej podane znaczenie, ewentualnie w obecności rozcieńczalnika i środka wiążącego kwas.

Związki o wzorze 1 mają niespodziewanie lepsze działanie owadobójcze i roztoczobójcze, niż znane karbaminiany o analogicznym działaniu.

N-sulfenylowane karbaminiany o wzorze 1 są również mniej toksyczne dla stałocieplnych, niż odpowiednie niepodstawione karbaminiany. Ponadto związki o wzorze 1 są lepiej tolerowane przez skórę, niż znane trójchlorowcometylosulfenylowane estry kwasu karbaminowego. Wzbogacają one zatem stan techniki.

Przebieg reakcji w przypadku stosowania fluoru kwasu N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminowego i 2-izopropoksyfenolu jako związków wyjściowych przedstawia schemat 1.

Przebieg reakcji w przypadku stosowania N-metylokarbaminianu 2-izopropoksyfenylu i sulfenochloru metoksykarbonylu przedstawia schemat 2.

Związki wyjściowe stosowane do wytwarzania związków o wzorze 1 są częściowo znane względ-

nie można je wytworzyć analogicznie do znanych sposobów. Na przykład sulfenochlorki alkoksykarbonyle o wzorze 4 można wytworzyć według sposobu podanego w opublikowanym niemieckim opisie nr. 1 568 632.

Podstawione fluorki kwasu karbaminowego o wzorze 2 są nowe, przy czym można je wytworzyć przez reakcję fluorku kwasu N-metylokarbaminowego z odpowiednim chlorkiem alkoksykarbonylosulfenyle.

Podstawnik R^2 we wzorach 2 i 4 oznacza korzystnie prosty lub rozgałęziony niższy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, zwłaszcza rodnik metylowy i izopropylowy.

Sposób wytwarzania związków hydroksyarylowych o wzorze 3 jest znany. Cykliczne oksymy wytwarzają się według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr. 3 183 148.

Alifatyczne α -cyanoaldoksymy również stosowane jako substancja wyjściowa wytwarzają się w ten sposób, że anilidy kwasów karboksylowych poddaje się reakcji z chlorkiem tionyle i otrzymane α -chloraldoksymy poddaje się reakcji z cyjankiem sodu i następnie zmydla chlorowodorkiem hydroksyloaminą według schematu 3. W schemacie tym R^3 oznacza korzystnie prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, zwłaszcza rodnik III-rzęd. butylowy.

Karbaminiany o wzorze 5 wytwarzają się w znany sposób przez reakcję związków hydroksylowych o wzorze 3 z izocyjanianem metyle względnie fosgenem i metyloaminą. Podstawnik R^1 we wzorach 1, 3 i 5 oznacza korzystnie rodnik fenyłowy ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony prostym lub rozgałęzionym rodnikiem alkilowym o 1—6 atomach węgla, rodnikiem cyklopentylowym, cykloheksylowym, atomem chlorowca, zwłaszcza fluoru, chloru, bromu, grupą nitrową, cyjanową, grupami dioksanylową i dioksolanylową ewentualnie dodatkowo podstawionymi rodnikami metylowymi, oraz rodnikiem alkenylowym, alkinylowym, grupą alkoksyłową, alkenoksyłową, alkinoksyłową, alkilolio do 6 atomów węgla oraz grupą dwualkiloaminową do 6 atomów węgla w grupach alkilowych, ponadto grupą trójchlorowcometylową, zwłaszcza trójfluorometylową. Ponadto R^1 może oznaczać rodnik naftyłowy i indanyłowy ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony rodnikiem metylowym.

W przypadku gdy R^1 oznacza grupę o wzorze 6, R^3 i R^4 oznaczają proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe lub tioalkilowe o 1—6 atomach węgla, grupy cyjanowe lub rodniki fenyłowe, względnie razem oznaczają pierścień o wzorze 7, w którym R^5 oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy.

W podanych reakcjach można stosować jako rozcieńczalniki wszystkie obojętne rozpuszczalniki organiczne, takie jak etery np. eter etylowy, dioksan, czterowodorofuran, węglowodory, np. benzen i chlorowęgłowodory np. chloroform i chlorobenzen. W celu związania uwalniającego się w czasie reakcji chlorowcowodoru do mieszaniny reakcyjnej dodaje się korzystnie trzeciorzędową zasadę, np. trójetyloaminę. Można też bezpośrednio wyjść z soli metali alkalicznych związków o wzorze 3. Do wiązania utworzonego w czasie reakcji

chlorowcowodoru można też stosować wszystkie znane środki wiążące kwas, np. węglany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych oraz alkohole np. metylan lub etylan metalu alkalicznego oraz aminy. Temperatura reakcji może wahać się w szerokim zakresie, przy czym na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 0—100°C, korzystnie 20—40°C.

Związki wyjściowe stosuje się w ilościach moliowych. Nadmiar jednego lub drugiego związku wyjściowego nie wpływa ujemnie, lecz również nie zwiększa istotnie wydajności nowych związków.

Jako przykłady szczególnie czynnych związków o wzorze 1 wymienia się niżej podane związki:

N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian fenyłu,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 2-izopropylfenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 3-izopropylfenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 2-izopropoksyfenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 2-chlorofenyle, 3-chlorofenyle, 4-chlorofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 3,5-dwumetylo-4-metylotiofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 3-metylo-4-dwumetyloaminofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 2-cyklo-pentylfenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 2-dioksolanyfenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 2-dioksanyfenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 4-metylofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 2-metoksy-4-metylofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 4-trójfluorometylofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 4-nitrofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 2-allyloksyfenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 2-metallylofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 2-propargiloksyfenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 1-naftyly,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 4-metylotiofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 4-cyjanofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 2-izopropylotiofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 3-dwumetyloaminofenyle,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 4-(1,1-dwumetyloindanyly),
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 1,3-ditiolano-2-oksymy,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian 4-metylo-1,3-ditiolano-2-oksymy,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian

α -cyjanobenzaldoksydu,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylokarbaminian
 α -cyjanopropionaldoksydu,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylokarbaminian
 α -cyjano- β -metylopropionaldoksydu,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylokarbaminian
 α -cyjano- β , β -dwumetylopropionaldoksydu,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylokarbaminian
 α -metylotioacetaldoksydu,
 N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylokarbaminian
 β -metylo- β -metylotiopropionaldoksydu.

Jak już podano, nowe N-sulfenyloowane N-metylokarbaminiany mają doskonale działanie owadobójcze i roztoczobójcze w stosunku do owadów o narządzie gębowym gryzącym i ssącym, w stosunku do roztoczy oraz szkodników sanitarnych i magazynowych. Związki o wzorze 1 mają też częściowo działanie grzybobójcze, nicieniobójcze oraz działają na owady gleby i mikroby.

Do owadów o narządzie gębowym ssącym zwalczanych przez środki według wynalazku należą głównie mszyce (Aphidae), np. mszyca brzoskwińniowo-ziemniaczana (*Myzus persicae*), mszyca trzmielinowo-burakowa (*Doralis fabae*), mszyca czeremchowo-zbóżowa (*Rhopalosiphum padi*), mszyca grochowa (*Macrosiphum pisi*), mszyca ziemniaczana smugowana (*Macrosiphum solanifolii*), mszyca porzeczkowa (*Cryptomyzus korschelti*), mszyca jabłoniowo-babkowa (*Sappaphis mali*), mszyca śliwowo-trzciniowa (*Hyalopterus arundinis*), mszyca wiśniowo-przysłowiowa (*Myzus cerasi*), ponadto zwalczają czeremcowate (*Coccina*), np. tarczniaka oleandrowca (*Aspidiotus hederiae*), Lecanium hesperidum, *Pseudococcus maritimus*, przylżeńce (*Thysanoptera*), np. *Hercinothrips femoralis*, pluskwia-ki, np. pluszczyńca burakowego (*Piesma quadrata*), *Dysdercus intermedius*, pluskwę domową (*Cimex lectularius*), *Rhodnius prolixus*, *Triatoma infestans*, dalej: piewiki, np. *Euscelis silobatus* i *Nephotettix bipunctatus*.

Do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środki według wynalazku należą przede wszystkim gąsienice motyli (Lepidoptera), takich jak tantniś krzyżowiaczek (*Plutella maculipennis*), brudnica nieparka (*Lymantria dispar*), kuprówka-rudnica (*Euproctis chrysorrhoea*), prządka pierścienica (*Malacosoma neustria*), ponadto piętnówka kapustówka (*Mamestra brassicae*), zbożówka rolnica (*Agrotis segetum*), bielinek kapustnik (*Pieris brassicae*), piędzik przedzimek (*Cheimatobia brumata*), zwójka zieloneczka (*Tortrix viridana*), *Laphygma frugiperda*, *Prodenia litura*, dalej namiotnik owocowy (*Hyponomeuta padella*), molik mączny (*Ephestia kühniella*) i barciak większy (*Galleria mellonella*).

Ponadto do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środki według wynalazku należą chrząszcze (Coleoptera), np. wołek zbożowy (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), stonka ziemniaczana (*Leptinotarsa decemlineata*), koldunica zielonka (*Gastrophysa viridula*), żaczka chrzanówka (*Phaedon cochleariae*), słodyszek rzepakowy (*Meligethes aeneus*), kistnik maliniak (*Byturus tomentosus*), strąkowiec fasolowy (*Bruchidius* = *Acanthoscalides obtectus*), *Dermes-*

tes frischi, skórek zbożowiec (*Trogoderma granarium*), trójszyk gryzący (*Tribolium castaneum*), wołek kukurydziany (*Calandra* lub *Sitophilus zeamais*), żywiak chlebowiec (*Stegobium paniceum*), mącznik młynarek (*Tenebrio molitor*), spięchrzel surynamski (*Oryzaephilus surinamensis*), oraz rodzaje żyjące w glebie, np. drutowce (*Agriotes spec.*), chrabąszcze majowe (*Melolontha melolontha*), karaluchy, np. prusak (*Blatella germanica*), przybyszka amerykańska (*Periplaneta americana*), *Leucophaea* lub *Rhyparobia maderae*, karaczan wschodni (*Blatta orientalis*), *Blaberus giganteus*, *Blaberus fuscus*, *Henshoustedenia flexivitta*, dalej: różnoskrzydłe, np. świerszcz domowy (*Gryllus domesticus*), termity, np. *Reticulitermes flavipes* i błonkoskrzydłe, np. mrówki, przykładowo hurtnica czarna (*Lasius niger*).

Z dwuskrzydłych zwalczają głównie muchy, np. wywilżynę karłowką (*Drosophila melanogaster*), owocankę południówkę (*Ceratitis capitata*), muchę domową (*Musca domestica*), muchę pokojową (*Fannia canicularis*), *Phormia aegina*, plujkę rudogłową (*Calliphora erythrocephala*), oraz bolimuszkę kleparkę (*Stomoxys calcitrans*), dalej długoczułkie jaskomary, np. *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* i *Anopheles stephensi*.

Do roztoczy zwalczanych przez środki według wynalazku należą głównie roztocza (Acari), zwłaszcza przedziorkowate (Tetranychidae), np. przędziorek chmielowiec (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* lub *Tetranychus urticae*) i przędziorek owocowiec (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*, szpecieliowate, np. szpecieli porzeczkowy (*Eriophyes ribis*), roztocza różnopazurkowate np. *Hemitarsonemus latus*, *Tarsonemus pallidus* i następnie kleszcze np. *Ornithodoros moubata*.

W przypadku stosowania przeciwko szkodnikom sanitarnym i magazynowym zwłaszcza muchom i komarom, substancje czynne wykazują doskonale działanie pozostałościowe na drewnie i glinie oraz dobrą odporność na alkalia na uwapnionych podłożach.

Substancje czynne można przeprowadzać w zwykłe zestawy w postaci roztworów, emulsji, zawiesin, proszków, past i granulatów. Otrzymuje się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami, skroplonymi pod ciśnieniem, gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie stosując substancje powierzchniowo czynne, takie jak emulgatory i/lub dyspergatory i/lub środki pianotwórcze. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika, można stosować np. rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki można stosować zasadniczo związki aromatyczne np. ksylen, toluen, benzen lub alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny np. frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol oraz jego etery i estry, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki o dużej polarności, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumety-

łowy, oraz wodę. Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki lub nośniki stosuje się ciecz, które w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem są gazami, np. gazy aerozolitwórcze, takie jak chlorowcowęglowodory, np. freon. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, takie jak kaoliny, tlenki glinu, talk, kreda, kwarc, atapulgite, montmorylonit lub ziemia krzemkowa i syntetyczne mączki nieorganiczne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany. Jako emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, etery politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. etery alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany oraz hydrolizaty białka. Jako środki dyspergujące stosuje się np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę. Zestawy substancji czynnych mogą zawierać domieszki innych znanych substancji czynnych.

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

Substancje czynne można stosować same, w postaci koncentratów lub przygotowanych z nich postaci użytkowych, takich jak gotowe do użycia roztwory, emulsje, pianki, zawiesiny, proszki, pasty, proszki rozpuszczalne, proszki do opylania i granulaty.

Środki stosuje się w znany sposób, np. przez opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie mgławicowe, opylanie, rozsiewanie, odymianie, gazowanie, podlewanie, zaprawianie lub inkrustowanie.

Stężenie substancji czynnych w preparatach roboczych może wahać się w szerokich granicach, przy czym na ogół wynosi 0,0001–10%, korzystnie 0,01–1%. Substancje czynne można stosować z dobrym wynikiem w sposobie Ultra-Low-Volume (ULV), w którym można używać zestawy zawierające do 95% substancji czynnej, a nawet 100% substancji czynnej.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Testowanie larw *Phaedon*.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu.

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

Celem uzyskania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i rozcieńcza koncentrat wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się liście kapusty (*Brassica oleracea*) do orosienia i obsadza larwami żaczki chrzanówki (*Phaedon cochleariae*). Po podanym czasie ustala się śmiertelność, przy czym przez 100% oznacza się, że wszystkie larwy żaczki zostały zabite, a przez 0%, że żadna larwa nie została zabita.

W tabelicy I podaje się stosowane substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czas obserwacji i uzyskane wyniki.

Tablica I

Owady — szkodniki roślin
Testowanie larw *Phaedon*

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po upływie 3 dni
Związek o wzorze 8 (znany)	0,1	100
	0,01	0
Związek o wzorze 9	0,1	100
	0,01	90
Związek o wzorze 10	0,1	100
	0,01	100
Związek o wzorze 11	0,1	100
	0,01	100
Związek o wzorze 12	0,1	100
	0,01	100
Związek o wzorze 13	0,1	100
	0,01	95

Przykład II. Testowanie *Myzus* (działanie kontaktowe).

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się mgławicowo do orosienia kapustę (*Brassica oleracea*) silnie porażoną mszycą brzoskwińniowo-ziemniaczaną (*Myzus persicae*). Ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna mszyca nie została zabita.

W tabelicy II podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tablica II

Owady — szkodniki roślin
Testowanie *Myzus persicae*

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po upływie 1 dnia
Związek o wzorze 14 (znany)	0,1	98
	0,01	20
Związek o wzorze 15	0,1	100
	0,01	95
Związek o wzorze 16	0,1	100
	0,01	100
Związek o wzorze 10	0,1	100
	0,01	100

Przykład III. Testowanie Tetranychus (odporny).

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkoarylopoliglikolowego.

W celu uzyskania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora; po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem opryskuje się mgławicowo do orosienia siewki fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości 10—30 cm. Fasola ta jest silnie porażona wszystkimi stadiami rozwojowymi przędziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*). Po podanym czasie ustala się skuteczność preparatu substancji czynnej licząc martwe szkodniki. Śmiertelność podaje się w procentach, przy czym 100% oznacza, że wszystkie przędziorki zostały zabite, a 0% oznacza, że żaden przędziorek nie został zabity.

W tablicy III podaje się stosowane substancje czynne, ich stężenia, czas obserwacji i uzyskane wyniki.

Tablica III

Roztwórca — szkodniki roślin
Testowanie Tetranychus (odporny)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po upływie 2 dni
Związek o wzorze 17 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 8 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 16	0,1	85
Związek o wzorze 10	0,1	100

Przykład IV. Testowanie działania pozostałościowego. Zwierzę doświadczalne: *Aedes aegypti*. Osnowa proszku zwilżalnego o składzie: 3% dwuizobutyloaftaleno-1-sulfonianu sodu, 6% ługu piaszczynowego, częściowo skondensowany z anilina, 40% kwasu krzemowego o wysokim stopniu

rozdrobienia zawierającego CaO, 51% koloidalnego kaolinu.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się dokładnie 1 część wagową substancji czynnej z 9 częściami wagowymi osnowy proszku zwilżalnego. Tak otrzymany proszek zwilżalny dysperguje się w 90 częściach wody. Zawiesiną substancji czynnej opryskuje się w dawce 1 g substancji czynnej na m² podłoża z różnych materiałów.

Miejsca opryskiwane bada się na działanie biologiczne w oznaczonych odstępach czasu. W tym celu wprowadza się testowane zwierzęta na traktowane podłoża. Nad owadami testowanymi ustawia się płaski cylinder zaopatrzony w górze w siatkę ochronną, by zapobiec rozbieganiu się zwierząt. Po 8-godzinnym pobycie zwierząt na podłożu ustala się śmiertelność zwierząt w procentach.

W tablicy IV podaje się substancje czynne, rodzaj testowanego podłoża i uzyskane wyniki.

Następujące przykłady, wyjaśniające sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład V. N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminian fenylu (związek o wzorze 18).

Rozpuszcza się 15 g (0,1 mola) N-metylokarbaminianu fenylu w 100 ml bezwodnego toluenu. W temperaturze pokojowej wkrapla się jednocześnie 12,6 (0,1 mola) sulfenochloroku metoksykarbonylu rozpuszczonego w 20 ml bezwodnego toluenu i 10,5 g (0,1 mola) trójetyloaminy rozpuszczonej w 20 ml bezwodnego toluenu. Reakcja jest silnie egzotermiczna, przy czym za pomocą chłodzenia utrzymuje się temperaturę poniżej 40°C.

Po zakończonej reakcji miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie odsąca się chlorowoderek trójetyloaminy, przesącz przemywa się dwukrotnie wodą, osusza za pomocą Na₂SO₄ i następnie oddestylowuje rozpuszczalnik. Otrzymuje się 13 k (55% wydajności) N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylkarbaminianu fenylu o temperaturze wrzenia 130—140°C/0,2 mm Hg.

Analogicznie otrzymuje się związek o wzorze 16 o współczynniku załamania światła n²⁰_D = 1,5644.

Jeżeli jako związek wyjściowy stosuje się sulfenochlorek izopropoksykarbonylu zamiast sulfenochloroku metoksykarbonylu otrzymuje się związek

Tablica IV

Test pozostałościowy

Substancja czynna	Testowane podłoże	Testowane zwierzę	Śmiertelność zwierząt doświadczalnych w % na nalocie po tygodniach		
			1	2	3
Związek o wzorze 8 (znany)	uwapniona glina	<i>aedes aegypti</i>	8h = 30%	8h = 0%	
Związek o wzorze 11	uwapniona glina	<i>aedes aegypti</i>	100	100	100

o wzorze 19 o temperaturze wrzenia 120—125°C/
/0,08 mm Hg.

Przykład VI. N-metylo-N-metoksykarbonylo-
sulfenylokarbaminian 2-izopropoksyfenylu (związek
o wzorze 11).

Rozpuszcza się 16,7 g (0,1 mola) fluorku kwa-
su N-metylo-N-metoksykarbonylosulfenylokarbami-
nowego i 15,6 g (0,1 mola) 2-izopropoksyfenolu
w 200 ml toluenu w temperaturze pokojowej. Po
wkropleniu 10,5 g (0,1 mola) trójetyloaminy mie-
sza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze
30°C. Następnie odsąca się utworzony fluorowo-
derek trójetyloaminy i przesącz przemywa się kil-
kakrotnie wodą, po czym osusza za pomocą
Na₂SO₄ i oddestylowuje rozpuszczalnik. Pozosta-
łość poddaje się destylacji próżniowej. Otrzymuje
się 15 g (50% wydajności) N-metylo-N-metoksy-
karbonylosulfenylokarbaminianu 2-izopropoksyfe-
nylu o temperaturze wrzenia 145—150°C/0,18 mm
Hg.

W sposób analogiczny otrzymuje się następujące
związki:

Związek o wzorze 20 (meta: para = 65 : 35) w
postaci oleju o $n_D^{20} = 1,5213$,

związek o wzorze 10 w postaci oleju o $n_D^{20} =$
= 1,5583,

związek o wzorze 21 w postaci oleju o $n_D^{20} =$
= 1,5910,

Związek o wzorze 12 w postaci oleju o $n_D^{20} =$
= 1,5815,

związek o wzorze 15 w postaci oleju o $n_D^{20} =$
= 1,5325,

związek o wzorze 13 w postaci oleju o $n_D^{20} =$
= 1,5335,

związek o wzorze 22 o temperaturze topnienia
69°C,

związek o wzorze 23 o $n_D^{20} = 1,5370$,

związek o wzorze 9 o temperaturze topnienia
140°C.

Następujący przykład wyjaśnia sposób wytwa-
rzenia substancji wyjściowych.

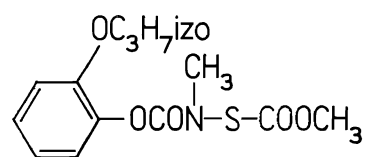
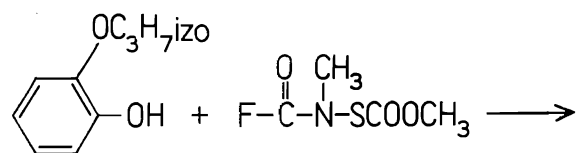
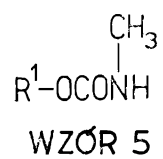
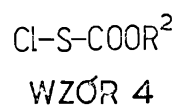
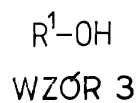
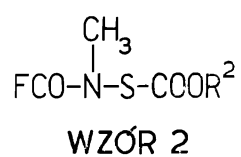
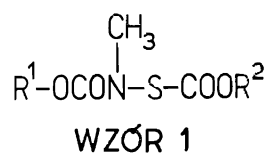
Przykład VII. Fluorek kwasu N-metylo-N-
-metoksykarbonylosulfenylokarbaminowego.

Rozpuszcza się 117 g (1,5 mola) fluorku kwasu
N-metylokarbaminowego i 189 g (1,5 mola) chlor-
ku metoksykarbonylosulfenyłu w 1000 ml benzyny
pralniczej, po czym wkrapla się, silnie mieszając,
155 g (1,5 mola) trójetyloaminy, przy czym tempe-
ratura nie winna przekroczyć 40°C. Miesza się
w ciągu 2 godzin w temperaturze 30°C i nastę-
pnie odsąca utworzony chlorowoderek trójetylo-
aminy, oddestylowuje rozpuszczalnik, a pozosta-
łość poddaje się destylacji próżniowej. Otrzymuje
się 116 g (47% wydajności) fluorku kwasu N-me-
tylo-N-metoksykarbonylosulfenylokarbaminowego o
temperaturze wrzenia 96—99°C/15 mm Hg.

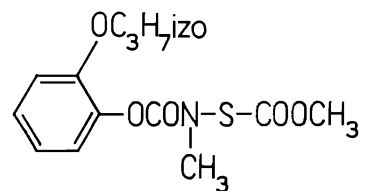
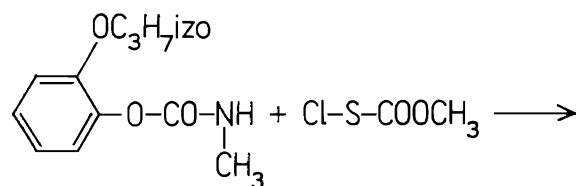
Analogicznie otrzymuje się związek o wzorze 24
o temperaturze wrzenia 105—107°C/16 mm Hg.

Zastrzeżenie patentowe

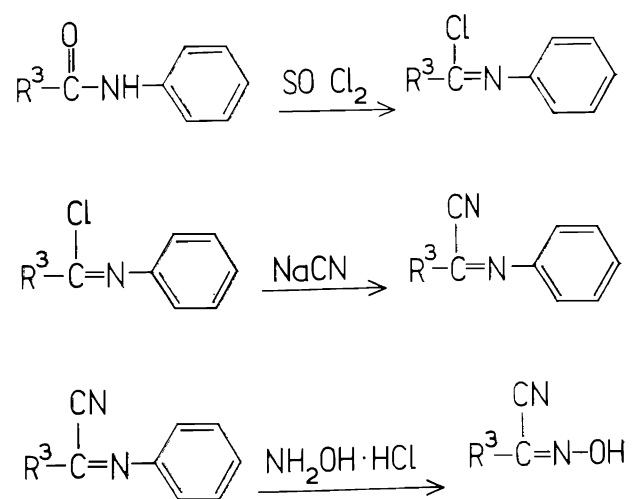
Środek owadobójczy i roztoczobójczy zawiera-
jący stały lub ciekły nośnik i ewentualnie znane
dodatki, **znamienny tym**, że jako substancję czyn-
ną zawiera N-sulfenylowane N-metylokarbamina-
ny o wzorze 1, w którym R² oznacza niższy rod-
nik alkilowy, a R¹ oznacza rodnik fenyłowy, naf-
tyłowy lub indanyłowy, które to rodniki są ewen-
tualnie podstawione grupą trójchlorowcometylową,
atomem chlorowca, grupą nitrową, cyjanową, pod-
stawioną rodnikiem metylowym lub niepodstawio-
ną grupą dioksanylową lub dioksolanylową, rod-
nikiem alkilowym, cykloalkilowym, alkenyłowym,
alkinyłowymi, grupą alkoksyłową, dwualkoksyme-
tylową, alkenoksyłową, alkinoksyłową, alkilotio,
alkenylotio, alkinylotio lub dwualkiloaminową do
6 atomów węgla, ponadto oznacza grupę o wzo-
rze 6, w którym R³ i R⁴ oznaczają rodniki alki-
lowe, tioalkilowe, grupy cyjanowe, rodniki feny-
lowe lub R³ i R⁴ razem oznaczają pierścień o wzo-
rze 7, w którym R⁵ oznacza atom wodoru lub
niższy rodnik alkilowy.



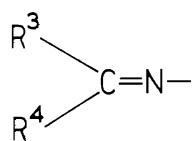
SCHEMAT 1



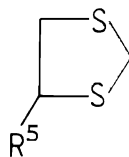
SCHEMAT 2



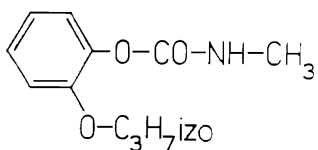
SCHEMAT 3



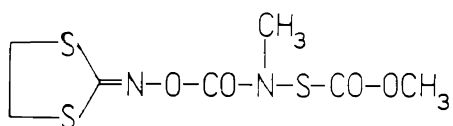
WZÓR 6



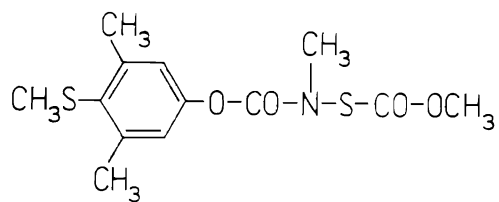
WZÓR 7



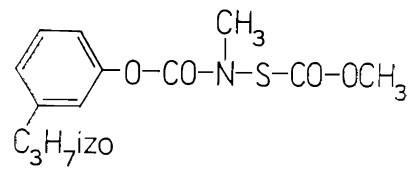
WZÓR 8



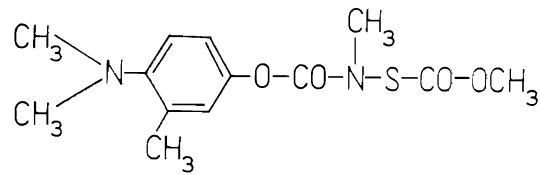
WZÓR 9



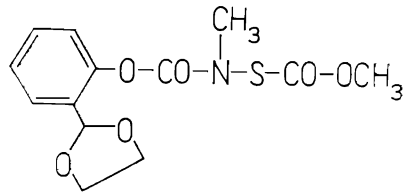
WZÓR 10



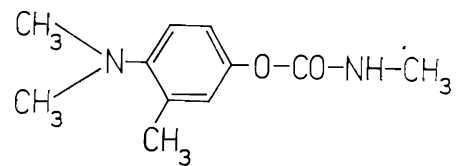
WZÓR 11



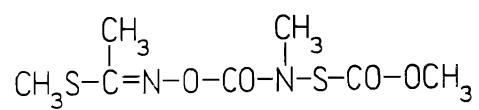
WZÓR 12



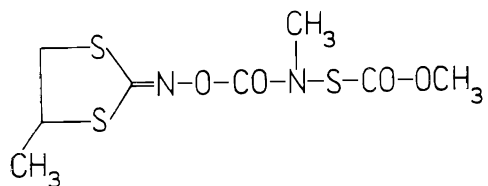
WZÓR 13



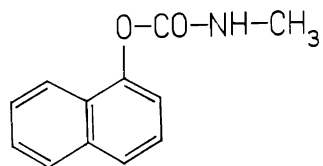
WZÓR 14



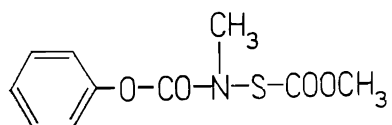
WZÓR 15



WZÓR 16

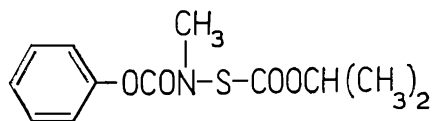


WZÓR 17

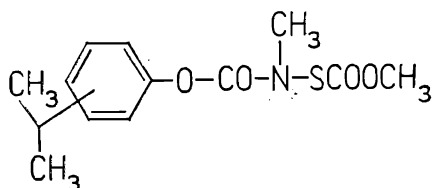


WZÓR 18

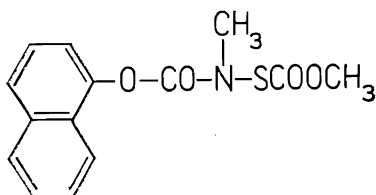
91 811



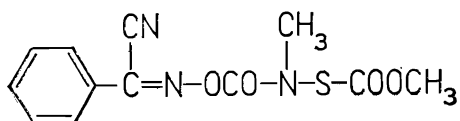
WZÓR 19



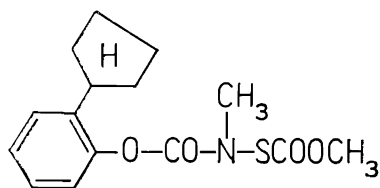
WZÓR 20



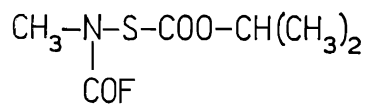
WZÓR 21



WZÓR 22



WZÓR 23



WZÓR 24