



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.03.72 (P. 159125)

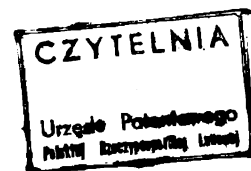
Pierwszeństwo: 04.03.71
12.01.72 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.73

Opis patentowy opublikowano: 26.02.1977

MKP A01n 9/36

Int. Cl.² A01N 9/36



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sandoz, Aktiengesellschaft, Bazylea (Szwajcaria)

Środek szkodnikobójczy

1 Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy, zawierający jako substancję czynną nowe estry pirymidynylowe kwasu fosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają rodniki alkilowe o 1—5 atomach węgla, ewentualnie mające łańcuch rozgałęziony, R_3 oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, ewentualnie mający łańcuch rozgałęziony, rodnik cykloalkilowy o 3—8 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony chlorem, bromem i/lub rodnikiem alkilowym o 1—3 atomach węgla, R_4 oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, ewentualnie mający łańcuch rozgałęziony, Q oznacza atom tlenu lub siarki, Y oznacza atom tlenu lub siarki, a Z oznacza atom tlenu lub grupę o wzorze $-NR_5$, w którym R_5 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, ewentualnie mający łańcuch rozgałęziony.

Związki o wzorze 1 wytwarza się przez reakcję związków o ogólnym wzorze 2, w którym R_3 , R_4 i Y mają wyżej podane znaczenia, a M oznacza atom wodoru lub kation, ze związkami o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 , R_2 , Q i Z mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca. Reakcję prowadzi się w ten sposób, że do związku o ogólnym wzorze 2, w którym M korzystnie oznacza atom sodu, w środowisku rozpuszczalnika obojętnego w warunkach reakcji, np. estru, takiego jak octan etylu, amidu, takiego jak dwumetylo-

2 formamid, aromatycznego węglowodoru, takiego jak toluen, ksylen itp., chlorowcowanego węglowodoru, takiego jak chlorobenzen, chloroform itp., eteru, takiego jak dioksan, czterowodorofuran, albo nitylu, takiego jak acetonitryl, w temperaturze 0—120°C, korzystnie w temperaturze pokojowej, dodaje się związek o ogólnym wzorze 3, w którym X korzystnie oznacza atom chloru, ewentualnie w jednym z wyżej wymienionych rozpuszczalników obojętnych w warunkach reakcji. Jeżeli stosuje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym M oznacza atom wodoru, wówczas korzystnie jest stosować także dodatek środka wiążącego kwas, takiego jak trójetyloamina lub ewentualnie węglan potasowy.

Reakcja przebiega szczególnie korzystnie, jeżeli sól sodową związku o wzorze ogólnym 2, bezpośrednio po jej wytworzeniu, w środowisku dwumetyloformamidu jako rozpuszczalniku, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 3, w którym X oznacza atom chloru, rozpuszczonym np. w toluenie. Proces ten przebiega również bardzo dobrze, jeżeli jako rozpuszczalnik obu reagentów stosuje się toluen. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu około 1—6 godzin, ewentualnie w podwyższonej temperaturze, np. w temperaturze 40—120°C i ewentualnie pozostawia na pewien okres czasu, po czym przerabia w zwykły sposób. Otrzymuje się czyste związki o ogólnym wzorze 1 w postaci bezbarwnych olejów lub produktów kry-

stalicznych, przy czym można je identyfikować np. na podstawie wartości R_f lub temperatury topnienia. Związki te są rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach i łatwo emulgują się z wodą.

Związki o ogólnym wzorze 1 mają silne właściwości owadobójcze, a niektóre z nich również właściwości roztoczobójcze i nicieniobójcze. Działają one skutecznie zarówno na owady żrące, jak i na owady ssące. Ich działanie szkodnikobójcze jest w porównaniu z odpowiednim działaniem znanych związków o podobnej budowie chemicznej znacznie lepsze, toteż wynalazek przynosi poważne korzyści techniczne.

Przy wspomnianym wyżej bardzo dobrym działaniu na owady i częściowo roztocza oraz nicienie, związki o wzorze 1 przejawiają bardzo nieznaczny tylko toksyczność w stosunku do ciepłokrwistych, toteż mogą być stosowane jako środki do zwalczania szkodników w pomieszczeniach mieszkalnych, piwnicach, strychach, stajniach itp., jak również do ochrony organizmów ze świata roślinnego i zwierzęcego, we wszystkich stadiach rozwoju, przed szkodliwymi owadami.

Zwalczanie szkodników prowadzi się znanymi sposobami, np. traktując chronione materiały związkami o wzorze 1 lub odpowiednimi środkami, zawierającymi te związki. Jako środki ochrony roślin lub środki do zwalczania szkodników związki o wzorze 1 stosuje się w postaci ciekłych środków do opryskiwania, proszków do rozpylania lub opylania, granulatów, środków do posypywania, w postaci past, aerozoli itp. Ciekłe środki do opryskiwania mogą zawierać nietrujące dla roślin rozpuszczalniki i rozcieńczalniki, np. alkohole, glikole, eter glikoli, alifatyczne i aromatyczne węglowodory, zwłaszcza ksylene lub alkilonaftalen i inne produkty destylacji ropy naftowej, a także ketony, zwłaszcza cykloheksanon lub izoforon itp. Środki do opryskiwania dające się emulgować, to jest koncentraty emulsyjne, zawierają poza tym odpowiednie substancje powierzchniowo czynne, takie jak substancje zwilżające i emulgatory, np. polietery glikoli, otrzymane przez przyłączenie tlenku alkilenu do wysokocząsteczkowych alkoholi, merkaptanów lub alkilofenoli i/lub alkilobenzenosulfoniany.

Środki stałe, to jest proszki do opylania, posypywania i rozpylania, wytwarza się w znany sposób, stosując zwykle, obojętne nośniki mineralne, np. ziemię okrzemkową, talk, kaolin, atapulgite, pirofyllit, sztuczne wypełniacze mineralne na podstawie dwutlenku krzemu i krzemianów, wapno, sól Glauberską i nośniki roślinne, takie jak zmielone skorupy orzechów włoskich i inne. Proszki do rozpylania, to jest proszki zwilżalne, z których można wytwarzać zawiesiny wodne, zawierają poza tym substancje zwilżające i dyspergujące, np. siarczan laurylosodowy, sól sodową kwasu dodecylobenzenosulfonowego, produkty kondensacji naftalenosulfonianu z aldehydem mrówkowym, polietery glikoli i pochodne ligninowe, np. ługi posiarczynowe.

Środki według wynalazku w postaci granulatów wytwarza się znanymi sposobami, przez powleknięcie lub nasycanie ziarnistych nośników, takich

jak pumeks, wapno, atapulgite, kaolin, produkty z łusek roślinnych itp., za pomocą substancji czynnej o wzorze 1 lub jej roztworów albo preparatów z niej wytworzonych.

Wszystkie środki według wynalazku, poza wyżej wymienionymi nośnikami i substancjami powierzchniowo czynnymi, mogą zawierać specjalne dodatki, takie jak utrwalacze, substancje dezaktywujące (w stałych preparatach zawierających nośniki o powierzchni czynnej), substancje zwiększające przyczepność środków do roślin, inhibitory korozji, substancje zapobiegające powstawaniu piany, pigmenty itp.

Związki o wzorze 1 można stosować w środkach i cieczach do rozpylania razem z innymi, znanymi substancjami czynnymi. Środki w postaci handlowej zawierają zwykle 1—90% wagowych, korzystnie 5—50% wagowych substancji czynnej, zaś po rozcieńczeniu, gotowe do użytku zawierają 0,02—90%, korzystnie 0,1—20% wagowych substancji czynnej.

Środki według wynalazku wytwarza się w znany sposób. Poniżej podano przykłady wytwarzania takich środków. W przykładach tych, o ile nie zaznaczono inaczej, części oznaczają części wagowe

a) 25 części związku o ogólnym wzorze 1 miesza się z 20 częściami eteru izooktylofenylodekaglikolowego i 5 częściami soli wapniowej kwasu alkiloarylosulfonowego oraz 50 częściami ksylenu, otrzymując klarowny roztwór, dający się łatwo emulgować z wodą. Koncentrat ten rozcieńcza się wodą tak, aby otrzymać żądane stężenie substancji czynnej.

b) 25 części związku o ogólnym wzorze 1 miesza się z 25 częściami eteru izooktylofenylooktaglikolowego, 5 częściami soli wapniowej kwasu alkiloarylosulfonowego i 45 częściami aromatycznej frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia 210—280°C i gęstości $D_{20} = 0,92$. Otrzymany koncentrat rozcieńcza się wodą tak, aby otrzymać żądane stężenie substancji czynnej.

c) 25 części związku o ogólnym wzorze 1, 2 części siarcznanu laurylowego i 3 części soli sodowej kwasu lignosulfonowego miesza się z 70 częściami zimi okrzemkowej i miele aż do uzyskania przeciętnej wielkości ziaren 10 mikronów.

Poniżej podano przykłady zastosowania środków według wynalazku, wykazujące bardzo dobre działanie owadobójcze związków o wzorze 1. Zastosowanie środków według wynalazku nie jest oczywiście ograniczone do podanego w tych przykładach.

Owadobójcze działanie w stosunku do *Carausius morosus* (szarańcza indyjska) — działanie przez przewód pokarmowy. Gałązki rośliny *Tradescantia* zanurza się na okres 3 sekund w emulsji zawierającej 0,0125% związku o wzorze 1 i po wyschnięciu powłoki części łodygi rośliny umieszcza się w małych rurkach szklanych z wodą i układa w szklanej miseczce. Do miseczki wkłada się 10 larw drugiego stopnia rozwoju szkodnika *Carausius* i miseczkę przykrywa pokrywką z siatki. Po upływie 5 dni oblicza się procentową śmiertelność, licząc osobniki żywe i martwe. 100% oznacza, że wszystkie osobniki zostały zabite, a 0% oznacza

brak skutków śmiertelnych. Wyniki podano w tabelicy 1.

Tabela 1

Badany związek	Procentowa śmiertelność po upływie 5 dni
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4-metoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-metylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-izopropyl-4-metoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-etoksypirymidynylo-6)	100
N-metyloamidofosforan 0-metylo-0-(2-n-propyl-4-metoksypirymidynylo-6)	100

Owadobójcze działanie w stosunku do *Ephestia kuehniella* (molik mączniak) — działanie kontaktowe. Szalki Petriego o średnicy 7 cm, zawierające po 10 gąsienic molika mączniaka o długości 10—12 mm spryskuje się za pomocą rozpylacza 0,1—0,2 ml emulsji zawierającej 0,05% badanego związku o wzorze 1. Emulsję tę wytwarza się przez rozcieńczanie wodą środka opisanego wyżej w punkcie (a). Szalki przykrywa się gęstą siatką z mosiężnego drutu i po wyschnięciu powłoki z emulsji umieszcza w szalkach opłatki, uzupełniając ten pokarm w razie potrzeby. Po 5 dniach oblicza się procentową śmiertelność, licząc osobniki żywe i martwe. 100% oznacza, że wszystkie osobniki zostały zabite, a 0% oznacza brak skutków śmiertelnych. Wyniki podano w tabelicy 2.

Tabela 2

Badany związek	Procentowa śmiertelność po upływie 5 dni
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4-metoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-metylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-izopropyl-4-metoksypirymidynylo-6)	100
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-metylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-etoksypirymidynylo-6)	100
N-metyloamidofosforan 0-metylo-0-(2-n-propyl-4-metoksypirymidynylo-6)	100

cd. tabelicy 2

Badany związek	Procentowa śmiertelność po upływie 5 dni
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-metoksypirymidynylo-6)	100
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-metylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-izopropyl-4-metoksypirymidynylo-6)	100
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-izopropyl-4-etoksypirymidynylo-6)	100
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-etoksypirymidynylo-6)	100

Owadobójcze działanie w stosunku do *Aphis fabae* (czarna mszyca fasolowa) — działanie kontaktowe. Rośliny bobu (*Vicia faba*) opryskuje się emulsją wodną zawierającą 0,0125% substancji czynnej o wzorze 1, otrzymaną przez rozcieńczenie wodą środka opisanego wyżej w punkcie (a). Opryskuje się taką ilością cieczy, aby tworzyły się jej krople na roślinach, które uprzednio zarażono silnie wszystkimi stadiami rozwoju czarnej mszyce fasolowej. Po upływie 5 dni oblicza się procentową śmiertelność, przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zabite, a 0% oznacza brak skutków śmiertelnych. Wyniki podano w tabelicy 3.

Tabela 3

Badany związek	Procentowa śmiertelność po upływie 5 dni
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4-metoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-metylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-izopropyl-4-metoksypirymidynylo-6)	100
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-metylo-4-metoksypirymidynylo-6)	100
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-etoksypirymidynylo-6)	100
N-metyloamidofosforan 0-metylo-0-(2-n-propyl-4-metoksypirymidynylo-6)	100
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-etoksypirymidynylo-6)	100
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-metylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100

Badany związek	Procentowa śmiertelność po upływie 5 dni
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-izopropyl-4-metoksypirymidynylo-6)	100

Nicieniobójące działanie w stosunku do *Panagrellus redivivus*. 1 ml wodnej zawiesiny zawierający około 120 osobników *Panagrellus redivivus* miesza się z 7 g terralitu w zlewce o średnicy 5,5 cm i wysokości 3,2 cm. Następnie terralit miesza się z 1 ml emulsji zawierającej związek o ogólnym wzorze 1. Po upływie 48 godzin zawartość zlewki bada się metodą ekstrakcyjną Baermann'a (G. Baermann Meded. Geneesk. Lab. Wiltewreden 41—47, 1917), żywe nicienie liczy za pomocą binokularowej lupy i oblicza stopień śmiertelności w skali 0—9, przy czym 9 oznacza całkowity brak żywych nicieni, a 0 oznacza brak działania, to jest obecność ponad 100 żywych nicieni. Wyniki podano w tablicy 4.

Tablica 4

Badany związek	Stężenie badanego związku w %	Działanie nicieniobójące
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4-metoksypirymidynylo-6)	0,2	9
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-izopropyl-4-metylotiopirymidynylo-6)	0,2	9
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-metoksypirymidynylo-6)	0,2	9
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-metoksypirymidynylo-6)	0,2	9
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-etoksypirymidynylo-6)	0,2	9
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4-metoksypirymidynylo-6)	0,2	9
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-metylo-4-etoksypirymidynylo-6)	0,2	9
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-etoksypirymidynylo-6)	0,2	9
tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-izopropoksypirymidynylo-6)	0,2	9

Badany związek	Stężenie badanego związku w %	Działanie nicieniobójące
N-metyloamidotiofosforan 0-metylo-0-(2-metylo-4-metoksypirymidynylo-6)	0,2	9

Działanie roztoczobójące przeciwko *Tetranychus telarius* — działanie kontaktowe.

Skrawki liści fasoli (*Phaseolus vulgaris*) z 20—30 przedziorkami (larwy i adulty) zanurza się na okres 3 sekund w cieczy zawierającej 0,0125% substancji czynnej, po czym układa w szalce. Szalkę przykrywa się ukośnie wilgotną bibułą filtracyjną tak, by umożliwić lekki dopływ powietrza. Po upływie 48 godzin liczy się żywe i martwe przedziorki pod lupą binokularową. Śmiertelność podana jest w % w tablicy 5.

Tablica 5

Substancja czynna	Śmiertelność w % po upływie 48 godzin
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4-etoksypirymidynylo-6)	100
fosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-n-propyl-4-etoksypirymidynylo-6)	100

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek szkodnikobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera nowe estry pirymidynylo-4 kwasu fosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają rodniki alkilowe o 1—5 atomach węgla, ewentualnie rozgałęzione, R_3 oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, ewentualnie mający łańcuch rozgałęziony, rodnik cykloalkilowy o 3—8 atomach węgla lub rodnik fenylo-owy, ewentualnie podstawiony chlorem, bromem i/lub rodnikiem alkilowym o 1—3 atomach węgla, R_4 oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie rozgałęziony, zawierający 1—5 atomów węgla, Q oznacza atom tlenu lub siarki, Y oznacza atom tlenu lub siarki, a Z oznacza atom tlenu lub grupę o wzorze $-NR_5$, w którym R_5 oznacza atom wodoru lub ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4 - metoksypirymidynylo-6).

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-etylo-4 - etoksypirymidynylo-6).

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera tionofosforan 0,0-

-dwumetylo-0-(2 - metylo-4-etoksypirymidynylo-
wy-6).

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako substancję czynną zawiera tionofosforan 0,0-
-dwumetylo-0-(2 - izopropilo-4-metoksypirymidy-
nylowy-6).

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako substancję czynną zawiera tionofosforan 0,0-
-dwumetylo-0-(2-n - propilo-4-etoksypirymidyny-
lowy-6).

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako substancję czynną zawiera tionofosforan 0,0-
-dwumetylo-0-(2-n - propilo - 4-metoksypirymidy-
nylowy-6).

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako substancję czynną zawiera tionofosforan 0,0-
-dwumetylo - 0 - (2-izopropilo-4-etoksypirymidy-
nylowy-6).

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako substancję czynną zawiera N-metyloamido-
fosforan 0-metylo-0-(2-n - propilo-4-metoksypiry-
midynylo-6).

10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

jako substancję czynną zawiera fosforan 0,0-dwu-
etylo-0-(2-metylo-4-metoksypirymidynylo-6).

11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako substancję czynną zawiera fosforan 0,0-dwu-
metylo-0-(2-etylo-4-etoksypirymidynylo-6).

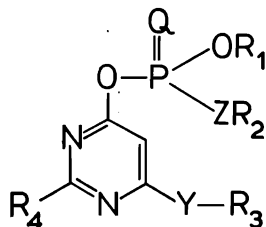
12. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako substancję czynną zawiera fosforan 0,0-dwu-
metylo-0-(2-metylo-4-etoksypirymidynylo-6).

13. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako substancję czynną zawiera fosforan 0,0-dwu-
metylo - 0 - (2-izopropilo-4-metoksypirymidyny-
lowy-6).

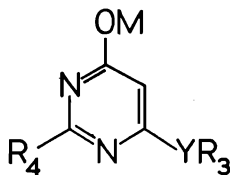
14. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako substancję czynną zawiera fosforan 0,0-dwu-
metylo - 0 - (2-etylo-4-metoksypirymidynylo-6).

15. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako substancję czynną zawiera fosforan 0,0-dwu-
metylo - 0 - (2-n-propilo-4-metoksypirymidynylo-
wy-6).

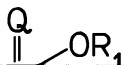
16. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako substancję czynną zawiera fosforan 0,0-dwu-
metylo - 0 - (2-izopropilo-4-etoksypirymidynylo-
wy-6).



WZÓR 1



WZÓR 2



Errata

łam: 6, tablica 3, drugi wiersz w nóżkach

jest: -etylo-4-metoksypirymidynylo-

powinno być: -etylo-4-metoksypirymidynylo-

łam: 6, tablica 3, ostatni wiersz w nóżkach

jest: lo-4-etoksypirymidynylo-

powinno być: lo-4-etoksypirymidynylo-6)

łam: 7, w tablicy 4, w trzeciej rubryce, w ostatnim wierszu w główce

jest: cze

powinno być: bójcze

łam: 7, wiersz 23, w tablicy 4

jest: ksy-pirymidyny-

powinno być: ksy-pirymidyny-