



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208726

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

A 01 N 57/16

(22) Přihlášeno 29 08 77

(21) (PV 5643-77)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 30 08 76
(719033) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 15 09 84

(72) Autor vynálezu

PITT LELAND STANTON, GREENVILLE, LARGE GEORGE BLACKMORE, ORINDA

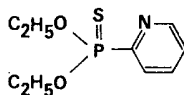
A MAC DONALD ALAN ANGUS, KENSINGTON (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

(54) Insekticidní prostředek a způsob přípravy jeho aktivační přísady

Vynalezena byla nová sloučenina diethyl-2-pyridinthionofosfonát obecného vzorce



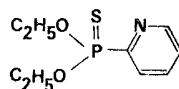
která projevuje insekticidní účinek v případě, že se kombinuje se známým insekticidním prostředkem N-/merkaptomethyl/ftalimid-S-[0,0-dimethylfosforodithioátem].

Vynález se týká insekticidního prostředku na bázi N-/merkaptomethyl/ftalimid-S-[0,0-dimethylfosforodithionátu], který jako aktivační přísadu obsahuje 2-pyridin-diethylthionofosfonát, a dále způsobu přípravy této uvedené aktivační přísady. Insekticidní prostředek podle uvedeného vynálezu je zvláště aktivní vůči šupinokřídleému hmyzu, a konkrétně vůči hmyzu druhu *Estigmene*, *Heliothis* a *Trichoplusia*.

Samotný N-/merkaptomethyl/ftalimid-S-[0,0-dimethylfosforodithioát], je všeobecně z dosevadního stavu techniky znám, přičemž je tato sloučenina používána běžně jako insekticidní prostředek, který je prodáván pod obchodním označením "Imidan".

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že je možno tento známý insekticidní prostředek kombinovat s 2-pyridin-diethylthionofosfonátem, přičemž se ještě dále zvýší insekticidní aktivita.

Podstata insekticidního prostředku podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že obsahuje N-/merkaptomethyl/ftalimid-S-[0,0-dimethylfosforodithioát] a jako aktivační přísadu 2-pyridin-diethylthionofosfonát obecného vzorce



přičemž hmotnostní poměr N-/merkaptomethyl/ftalimid-S-[0,0-dimethylfosforodithioátu] k pyridin-diethylthionofosfonátu je v rozmezí od 1 : 0,5 do 1 : 10.

Podstata způsobu přípravy aktivační přísady tohoto insekticidního prostředku, to znamená 2-pyridin-diethylthionofosfonátu, podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se do reakce uvádí diethylhydrothionofosfonát s N-ethoxypyridinium-methosulfátem v přítomnosti terciárního butoxidu draselného.

Výhodou nového insekticidního prostředku podle uvedeného vynálezu je to, že 2-pyridin-diethylthionofosfonát se projevuje jako účinná aktivační přísada nebo látka se synergickým účinkem v kombinaci se známým insekticidním prostředkem. V některých případech, které budou ještě podrobně uvedeny dále, bylo zjištěno, že tato insekticidní směs je účinná i v případech, kdy ani samotný insekticidní prostředek ani samotná aktivační přísada nejsou účinné vůči uvedenému hmyzu.

Způsob kontrolování hmyzu se podle uvedeného vynálezu provádí obvyklým způsobem, to znamená, že se na hmyz nebo na místo výskytu hmyzu aplikuje insekticidně účinné množství směsi obsahující N-/merkaptomethyl/ftalimid-S-[0,0-dimethylfosforodithioát] a aktivační množství 2-pyridin-diethylthionofosfonátu.

Výše uvedený 2-pyridin-diethylthionofosfonát se připraví následujícím způsobem:

Do nádoby o objemu 500 mililitrů se vloží 250 mililitrů bezvodého tetrahydrofuranu a 16,8 gramů (což odpovídá 0,150 molům) terciárního butoxidu draselného. Potom se do této směsi po kapkách přidává diethylhydrothionofosfonát v celkovém množství 23,1 gramů (což odpovídá 0,150 molům), přičemž se teplota udržuje pod 30 °C. Potom se po kapkách přidá 37,4 gramů (což odpovídá 0,150 molům) N-ethoxypyridiniummethosulfátu za neustálého míchání a při teplotě pohybující se v rozmezí od 5 do 10 °C, přičemž se provádí chlazení na ledové lázni. Po dokončení přidavku uvedené soli se směs ponechá, až teplota dostoupí teploty okolí a míchá se po dobu 2 hodin. Potom se k takto připravenému roztoku přidá 75 mililitrů vody, 25 mililitrů nasyceného roztoku chloridu sodného a 100 mililitrů chloroformu. V dalším postupu se směs ponechá rozdělit na vodnou a organickou fázi. Získaná organická fáze se promyje nasyceným vodným roztokem chloridu sodného, usuší se za pomoci síranu hořečnatého a použité rozpouštědlo se vypudí.

Postupem shora uvedeným se získá 27,5 gramu (což je 79 % teoretického množství) červeno-hnědé kapaliny, jejíž n_D^{30} je 1,4967, přičemž tato sloučenina byla potvrzena IR (infračerveným) a NMR (nukleární magnetická rezonance) spektrální analýzou jako uvedená požadovaná sloučenina.

Výše uvedený N-ethoxypyridoniumethosulfát, který byl použit ve výše uvedeném postupu, se připraví reakcí 59,2 gramů (což odpovídá 0,623 molům) pyridin-N-oxidu s 95,8 gramy (což odpovídá 0,623 molům) ethylsulfátu, přičemž reakční směs se zahřívá. Po proběhnutí exothermické reakce se směs zahřeje na teplotu pohybující se v rozmezí od 80 do 90 °C a na této teplotě se udržuje po dobu 2 hodin a potom se ochladí. Tímto postupem se získá hustá červená olejovitá látka, jejíž index lomu n_D^{30} je 1,4990, kterou je možno ověřit IR a NMR spektrální analýzou, jako požadovanou sloučeninu.

Insekticidní zhodnocení

V případě sloučeniny podle uvedeného vynálezu byly provedeny testy se třemi druhy hmyzu, a sice s housenkou slanomilnou (*Estigmene acrea* /Drury/), s šedavkou tabákovou (*Heliothis virescens* /F/), a s píďalkou zelnou (*Trichoplusia ni* /Hubner/). V souvislosti s jednotlivými testy byly použity následující postupy.

Housenka slanomilná (*Estigmene acrea* /Drury/) , v dále uvedené tabulce označení SMC:

Testovací roztoky se v tomto případě připraví tak, že obsahují jednak N-/merkaptomethyl/ftalimid-S-[0,0-dimethylfosforodithioát] a jednak 2-pyridin-diethylthionofosfonát, přičemž se jako rozpouštědla použije směsi acetonu a vody v poměru 50 : 50. Takto připravené roztoky se smísí takovým způsobem, že vznikne řada směsí, ve kterých hmotnostní poměr insekticidního prostředku k aktivní přísadě (kterou je 2-pyridin-diethylthionofosfonát), leží v rozmezí od 1 : 0,1 do 1 : 10. Potom byly části listů šťovíku kadeřavého (*Rumex crispus*), o rozměrech asi 2,5 x 3,7 cm, ponořeny do testovacích roztoků po dobu v rozmezí od 2 do 3 sekund a umístěny na drátěném sítu k usušení. Usušené listy byly potom umístěny v Petriho miskách, obsahujících ovlhčený kousek filtračního papíru, infikovaný larvami housenky slanomilné, přičemž larvy počtu pěti kusů byly ve druhém instaru. Úhyn larev byl zaznamenán po 48 hodinách, a do misek obsahujících larvy, které ještě žily, bylo přidáno syntetické médium. Potom byly ponechány tyto misky po dobu dalších pěti dní, přičemž byl sledován zpožděný účinek testovaných sloučenin.

Koncentrace toxické látky (směsi) se v tomto testu pohybovala od 0,05 % směrem k hodnotám nižším, při kterých nastane přibližně 50%ní úhyn.

Šedavka tabáková (*Heliothis virescens* /F/), v tabulce 1 označeno TBW:

a) V tomto provedení byl uskutečněn podobný postup, přičemž bylo použito částí listů lociky (salátu) (*Lactuca sativa*), které byly infikovány larvami šedavky tabákové, přičemž larvy v počtu pěti kusů byly ve druhém instaru. V tomto testu se koncentrace toxické směsi pohybovala od 0,1 % směrem k hodnotám nižším, při kterých nastala přibližně 50%ní úmrtnost.

b) Povrchová zkouška (v tabulce 1 označení TBW-top). Podle tohoto provedení byla testovaná sloučenina nebo směs zředěna nebo zředěny v acetonu a potom byly povrchově aplikovány ve formě 1 až 5 μ l kapek na přední hřbetní povrchovou část larvy šedavky tabákové ve třetím až čtvrtém instaru. Takto zpracované larvy byly umístěny ve skupinách po pěti v Petriho miskách, které obsahovaly syntetické médium. Úhyn byl stanoven po dvou dnech. Dávky testované sloučeniny se pohybovaly od 1 000 μ g toxické látky na gram hmotnosti larvy směrem k nižším hodnotám, při kterých nastal přibližně 50%ní úhyn.

Píďalka zelná (*Trichoplusia ni* /Hubner/) v tabulce 1 označení CL:

V tomto případě byl proveden obdobný postup jako v případě housenky slanomilné, přičemž bylo použito dělohy tykve (*Calabacita abobrinha*), která byla infikována larvami píďalky zelné, přičemž 5 kusů larev bylo ve druhém instaru. Testovací koncentrace toxické látky se pohybovala od 0,1 % k hodnotám nižším, při kterých nastala přibližně 50%ní úmrtnost.

Ve všech třech případech byly současně prováděny kontrolní testy, které probíhaly stejným způsobem, ovšem při prvním bylo jako kontrolní látky použito pouze N-/merkaptomethyl/ftalimid-S-[0,0-dimethylfosforodithioát] a při druhém bylo použito pouze 2-pyridin-diethylthionofosfonátu jako kontrolní látky.

Následující tabulka 1 uvádí výsledky různých testů popsaných výše. Termínem "insekticidní prostředek" se míní N-/merkaptomethyl/ftalimid-S-[0,0-dimethylfosforodithioát] a termínem "aktivační přísada" se míní 2-pyridin-diethylthionofosfonát.

T a b u l k a 1

Testovaná směs	SMC		TBW		TBW-top		CL	
	LD ₅₀ %	AF	LD ₅₀ %	AF	LD ₅₀ μg/g	AF	LD ₅₀ %	AF
insekticidní prostředek	>0,1	-	>0,1	-	>1 000	-	0,02	-
aktivační přísada	>0,2	-	>0,2	-	>5 000	-	>0,2	-
insekticidní prostředek:								
aktivační přísada 1 : 10	0,01	>1,6	0,01	>1,6	-	-	0,008	>1,25
insekticidní prostředek:								
aktivační přísada, 1 : 5	0,02	>1,4	0,02	>1,4	30	>16,6	0,02	-
insekticidní prostředek:								
aktivační přísada, 1 : 1	0,02	>3,3	0,03	>2,2	100	>8,3	0,03	-
insekticidní prostředek:								
aktivační přísada,								
1 : 0,5	>0,1	-	0,03	>2,6	-	-	0,03	-
insekticidní prostředek:								
aktivační přísada,								
1 : 0,1	>0,1	-	0,1	-	-	-	0,03	-

Aktivační faktor (AF), uvedený v tabulce 1, byl vypočítán použitím následujícího vzorce, přičemž se vychází z očekávané odezvy pro danou kombinaci dvou insekticidních látek:

$$AF = \frac{LD_{50} \text{ insekticidního prostředku} \cdot \frac{1}{(XY + 1)}}{\text{Pokusně zjištěná hodnota } LD_{50} \text{ kombinace látek}}$$

ve kterém znamená X poměr procentuálního obsahu nebo množství aktivační přísady k procentuálnímu obsahu nebo množství insekticidního prostředku, a Y představuje poměr LD₅₀ insekticidního prostředku k hodnotě LD₅₀ (nejvyšší testovaná hodnota) aktivační přísady. Pokusně zjištěná hodnota LD₅₀ kombinace látek se vztahuje pouze na insekticidní prostředek.

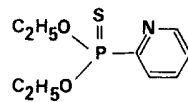
Hodnota aktivačního faktoru AF je tedy poměrem očekávané hodnoty LD₅₀ kombinace látek dělená pokusně zjištěnou hodnotou LD₅₀. V tomto bodě je nutno poznamenat, že v případě, kdy je pozorována odezva větší než očekávaná odezva, potom je hodnota aktivačního faktoru AF větší než 1.

Z výše uvedených výsledků je tedy zřejmé, že nová sloučenina podle uvedeného vynálezu, 2-pyridin-diethylthionofosfonát, se projevuje jako účinná aktivační přísada, neboli látka se synergickým účinkem v kombinaci se známým insekticidním prostředkem N-/merkaptomethyl-/ftalimid-S- [0,0-dimethylfosforodithioát], vůči hmyzu, zvláště vůči šupinkřídleému hmyzu, a konkrétně vůči hmyzu druhu *Estigmene*, *Heliothis* a *Trichoplusia*. Pokud se týče housenky slanomilné, potom se aktivita projevuje při hmotnostních poměrech insekticidního prostředku k aktivační přísadě v rozmezí od 1 : 1 do 1 : 10, pokud se týče šedavky tabákové, potom se aktivita projevuje při hmotnostních poměrech insekticidního prostředku k aktivační přísadě v rozmezí od 1 : 10 do 1 : 0,5. V obou případech bylo zjištěno, že ani samotný insekticidní prostředek, ani samotná aktivační přísada nejsou účinné vůči uvedenému hmyzu. Z toho důvodu mohou být směsi podle uvedeného vynálezu vzaty jako synergické insekticidní směsi, přičemž ani jedna sloučenina není jako samostatná aktivní vůči jednotlivým druhům hmyzu.

Pokud se týče píďalky zelné, projevuje insekticidní prostředek určitou aktivitu, ovšem aktivita tohoto insekticidního prostředku může být podstatně zvýšena smíšením s 10-násobnou hmotností aktivační přísady. Pokud se týče uvedené aktivity, předpokládá se, že aktivita se může rovněž projevit vůči hmyzu při vyšších hmotnostních poměrech aktivační přísady k insekticidnímu prostředku. Toto může rovněž nastat v případech jiných druhů hmyzu, na něž se vztahují výsledky testů zde uvedených.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje N-/merkaptomethyl-/ftalimid-S-[0,0-dimethylfosforodithioát] a jako aktivační přísadu 2-pyridin-diethylthionofosfonát obecného vzorce



přičemž hmotnostní poměr N-/merkaptomethyl-/ftalimid-S-[0,0-dimethylfosforodithioátu] k 2-pyridin-diethylthionofosfonátu je v rozmezí od 1 : 0,5 do 1 : 10.

2. Způsob přípravy 2-pyridin-diethylthionofosfonátu, aktivační přísady podle bodu 1, vyznačující se tím, že se do reakce uvádí diethylhydrothionofosfonát s N-ethoxypyridinium-ethosulfátem v přítomnosti terciárního butoxidu draselného.