

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

53802

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18. III. 1965 (P 107 982)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 27. XI. 1967

Kl. 45 I, 9/36

MKP A 01 n

9/36

UKD

Współtwórcy wynalazku Stanisław Gaher, Bratysława (Czechosłowacja),
Josef Drabek, Bratysława (Czechosłowacja),
i Stefan Truchlik, Bratysława (Czechosłowacja),
właściciele patentu Teobald Sirota, Bratysława (Czechosłowacja),
Vojtech Batora, Bratysława (Czechosłowacja).

Środek owadobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy, który jako substancję czynną zawiera O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylosulfinylo — etylo) — dwutiofosforan ewentualnie w mieszaninie z 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylosulfinylo — etylo) — dwutiofosforanem i/lub 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanem.

Z opisu patentowego NRF nr 917 688 oraz szwajcarskiego opisu patentowego nr 319 579 wiadomo, że 0,0 — dwumetylo — i 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylomerkaptoetylo) — dwutiofosforany odznaczają się nadzwyczaj dobrym działaniem owadobójczym. 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylomerkaptoetylo) — dwutiofosforan ma względnie krótkie działanie szczytkowe i stosunkowo dobre działanie początkowe. 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylomerkaptoetylo) — dwutiofosforan odznacza się bardzo długim działaniem szczytkowym i słabym działaniem początkowym. Te specyficzne właściwości określają zakres stosowania obydwu związków.

Przedmiotem czeskiego opisu patentowego 109 647 jest środek owadobójczy, o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R₁ i R₂ oznaczają różne grupy alkilowe o 1—4 atomach węgla, przy czym środki te wykazują różne działania szczytkowe, w zależności od znaczenia podstawników R₁ i R₂.

Wiadomo jest, że 0,0 — dwualkilo — O — (2 —

2

etylosulfinylo) — dwutiofosforan można otrzymać przez działanie bromu lub nadtlenu wodoru na 0,0 — dwualkilo — O — (2 — etylomerkaptoetylo) — dwutiofosforan [opis patentowy NRF 5 947 369; opis patentowy NRF nr 949 229; Tettweiler K., Metcalf R. L. i współpracownicy J. Econ. Entomol. 50 338 (1957)].

Również wiadomo jest, że 0,0 — dwualkilo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforan 10 można otrzymywać przez reakcję 2 — chlorowcoetylosulfinyloetanu z solami kwasu dwualkilodwutiofosforowego (opis patentowy NRF nr 964 045).

Znane jest owadobójcze działanie 0,0 — dwualkilo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanów na przykład 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu z opisów patentowych NRF nr nr 964 045; 947 368; 949 229 oraz z Jucker O Mitt. aus dem Gebiet der 15 Lebensmitteluntersuchung und Hygiene nr 5 strona 1 (1958) i 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu z opisów patentowych NRF nr nr 964 045; 947 368; 949 229 oraz z J. Econ. Entomol. 50, 338 (1952).

Stwierdzono, że nie opisany dotychczas w literaturze O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforan jest znakomitym insektycydem kontaktowym i systemicznym, którego działanie owadobójcze jest lepsze zarówno od działania 0,0 — dwumetylo — S — 20 (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu jak

też od działania 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu. Podobnie działają również mieszaniny 0 — metylo — O — etylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu z 0,0 — dwumetylo i 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanem.

Ta właściwość O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu i jego mieszanin nie mogła być przewidziana na podstawie właściwości 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu jak również 0,0 — dwuetylo — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu. Stosowanie O — metylo, — O — etylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu i jego mieszanin z 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanem, lub z 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanem ewentualnie z obydwoma tymi związkami, daje jeszcze inne korzyści, których nie daje ani 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforan ani 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforan. Do polewania środkiem owadobójczym pierwszych wiosennych wzrostów chmielu nie używa się 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu, ponieważ jego szczątkowe działanie jest za krótkie, tak że polewanie należałoby powtarzać kilkakrotnie.

Nie stosuje się również do tego celu 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu, ponieważ jego szczątkowe działanie jest za długie i przy niedogodnych warunkach klimatycznych szyszki chmielu, które traktowane były wymienionym, środkiem przez polewanie, mogłyby zawierać niedopuszczalne ilości toksycznych pozostałości. Przy polewaniu chmielu O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanem wystarczy dla dostatecznej ochrony przeciw szkodliwym owadom i kleszczom jednokrotne traktowanie w czasie sezonu, przy czym nie istnieje obawa, żeby szyszki chmielu mogły zawierać w czasie zbiorów toksyczne pozostałości tego środka.

O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforan jest w porównaniu z 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanem mniej toksyczny wobec istot ciepłokrwistych.

Środek owadobójczy według wynalazku, stosowany zwłaszcza do podlewania chmielu zawiera O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforan ewentualnie w mieszaninie z 0,0 — dwumetylo — względnie 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanem, przy czym najniższa zawartość O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu w mieszaninie wynosi 5% wagowych.

O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforan lub jego mieszaniny z 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanem i 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanem otrzy-

muje się przez działanie wody utlenionej lub bromu na O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylomerkaptoetylo) — dwutiofosforan lub jego mieszaninę z 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylomerkaptoetylo) — dwutiofosforanem lub z 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylomerkaptoetylo) — dwutiofosforanem, ewentualnie z obydwoma wymienionymi związkami.

Środek według wynalazku, jego otrzymywanie i działanie jest dokładnie wyjaśnione w poniższym przykładzie.

Przykład. 123 g mieszaniny O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylomerkaptoetylo) — dwutiofosforanu, 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylomerkaptoetylo) — dwutiofosforanu i 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylomerkaptoetylo) — dwutiofosforanu (wymieniona mieszanina zawiera 55% pochodnej O — metylo — O — etylo — 20% pochodnej 0,0 — dwumetylowej i 22% pochodnej 0,0 — dwuetylowej, zawartość S w mieszaninie wynosi 38,13%, rozpuszcza się w 200 ml acetonu, dodaje 1 kroplę kwasu siarkowego i podczas mieszania w temperaturze 40—45°C do uzyskanego roztworu dodaje się w ciągu godziny 65 g 30% wody utlenionej. Po zakończeniu dodawania mieszaninę reakcyjną utrzymuje się jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze 40—45°C przy jednoczesnym mieszaniu. Po ochłodzeniu do temperatury 20°C mieszaninę reakcyjną zadaje się 200 ml benzenu a powstały roztwór wytrząsa się z wodą w ilości 100 + 100 + 50 ml. Po oddzieleniu warstwy zawierającej wodę od warstwy organicznej oddestylowuje się benzen z warstwy organicznej. Uzyskano 132 g produktu w postaci bezbarwnej cieczy o słabym i całkiem przyjemnym zapachu i o zawartości S = 34,95%.

Otrzymany produkt użyto w postaci 50 procentowej emulsji. Przez rozcieńczenie zemulgowanego preparatu wyliczoną ilością wody uzyskano wodne emulsje o różnym stężeniu substancji czynnej. Oznaczenie działania owadobójczego za pomocą polewania przedsięwzięto na Macrosiphoniella sanborni Theob. Obok hodowano jako roślinę towarzyszącą chryzantemum indicum L. w doniczkach. Do badań wybrano rośliny równomiernego wzrostu o wysokości 8—10 cm. Pod roślinami położono pierścień z pleksiglasu, który pokrywał całą powierzchnię doniczki tak, aby wyeliminować efekt fumigacyjny. Na każdą tak przygotowaną roślinę z hodowli naniesiono za pomocą pędzelka 33 mszyce. Po 24 godzinach rośliny podlano przez otwór w przykrywie badanymi, wodnymi emulsjami o stężeniach stopniowanych w szeregu geometrycznym, użytymi w ilości 10 ml na każdą doniczkę. Po podlaniu zatknęto otwór watą i obserwowano stan mszyc w poszczególnych odstępach czasu. Z uzyskanych procentów zabitych mszyc w poszczególnych odstępach czasu ustalono ID₅₀ przez wyliczenie graficzne.

Otrzymane wartości zostały porównane z wartościami uzyskanymi w takich samych warunkach za pomocą testowania 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu, 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanu, 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylo-

merkaptetoetylo) — dwutiofosforanu i 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylomerkaptetoetylo) — dwutiofosforanu.

Wyniki, które otrzymano przy próbach z tymi związkami są podane w następującej tablicy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek owadobójczy oparty na 0,0 — dwualkilo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanie, w którym alkilem jest grupa metylo-

wa lub etylowa, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforan ewentualnie w mieszaninie ze znanyim środkiem owadobójczym, takim jak 0,0 — dwumetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanem i/lub 0,0 — dwuetylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforanem.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera O — metylo — O — etylo — S — (2 — etylosulfinyloetylo) — dwutiofosforan w ilości co najmniej 5% wagowych.

Z w i ą z e k	Toksyczność dla ciepłokrwistych LD ₅₀ szczur per os.	Działanie natychmiast po podaniu			Działanie po 10 dniach od podania			
		Wartość LD ₅₀ (stężenie w %)			wartość LD ₅₀ (stężenie w %)			
		2	4	6	8	24	48	72
Mieszanina według wynalazku	10 mg/kg	0,692	0,0257	0,0145	0,0302	0,0118	0,00603	0,0024
0,0-dwumetylo-S-(2-etylosulfinyloetylo)-dwutiofosforan	—	—	0,0331	0,0191	0,0457	0,0166	0,01120	0,00363
0,0-dwuetylo-S-(2-dwuetylosulfinyloetylo)-dwutiofosforan	2 "	—	0,0576	0,0339	0,0479	0,0209	0,0109	0,00289
0,0-dwumetylo-S-(2-etylomerkaptetoetylo)-dwutiofosforan	—	—	0,513	0,0263	0,0525	0,0195	0,01150	0,00331
0,0-dwuetylo-S-(2-etylomerkaptetoetylo)-dwutiofosforan	—	—	—	0,363	0,0603	0,024	0,012	0,00380

