

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90347

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.07.72 (P. 156909)

Pierwszeństwo: 27.07.71 dla zastrz. nr 2–3
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP A01n 9/36
C07d 91/60

Int. Cl.². A01N 9/36
C07D 285/16

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij N.V.,
Haga (Holandia)

Środek szkodnikobójczy

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy zawierający jako substancję czynną pochodne 3-fosforylotiadiazolu-1,2,4, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 oznacza grupę alkilową o 1–6 atomach węgla, R_2 oznacza zawierające 1–6 atomów węgla grupy alkilową, alkoksylową lub dwualkiloaminową, R_3 oznacza grupę fenylową ewentualnie podstawioną atomem chlorowca, grupą nitrową, lub zawierającymi 1–6 atomów węgla grupami alkilową lub alkoksylową. Środek według wynalazku wykazuje zwłaszcza własności owado i roztwobójcze.

Szczególnie korzystny jest środek zawierający jako substancję czynną 3-(dwumetoksytiofosforyloksy)-5-fenylotiadiazol-1,2,4.

Środek szkodnikobójczy według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera nośnik lub środek powierzchniowo czynny, a jako substancję czynną zawiera pochodną 3-tio-fosforylotiadiazolu-1,2,4 o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie.

Środek według wynalazku wykazuje działanie przeciw wielu rozmaitym owadom, a jednocześnie wykazuje względnie małą toksyczność w stosunku do ssaków. Środek według wynalazku obok substancji czynnej może zawierać nośnik i/lub środek powierzchniowo czynny razem ze składnikiem aktywnym tj. co najmniej jedną z pochodnych 3-fosforylo-tiadiazolu-1,2,4. Zwalczanie owadów i/lub zarazy pajęczaków na konkretnym obszarze, polega na tym, że w obszarze tym stosuje się działającą skutecznie ilość pochodnej 3-fosforylo-tiadiazolu-1,2,4 lub mieszanek.

Termin „nośnik” — używa się tu w znaczeniu jako stały lub ciekły materiał nieorganiczny lub organiczny, syntetyczny lub naturalny, z którym miesza się związek aktywny, co ułatwia jego stosowanie na rośliny, nasiona, glebę lub inne obiekty, jak również ułatwia magazynowanie, transport itp.

Jako środek powierzchniowo czynny można stosować środek emulgujący, dyspergujący lub zwilżający. Może to być środek jonowy lub niejonowy.

Materiały nośnikowe lub środki powierzchniowo czynne zwykle stosowane w preparatach, mogą być użyte również w preparatach, zawierających substancje czynne o wzorze 1. Odpowiednie ich przykłady można znaleźć w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1 232 930.

Preparaty można przygotować w postaci zwilżalnych proszków, pyłów, granulatów, roztworów, koncentratów emulgujących, emulsji, koncentratów suspensyjnych i aerozoli.

Zwilżające proszki zawierają zazwyczaj 25, 50, lub 75% wagowych substancji czynnej oraz oprócz stałego nośnika 3–10% wagowych środka dyspergującego i jeśli to jest konieczne 0–10% wagowych stabilizatorów i/lub innych dodatków takich jak środki ułatwiające penetrację i przylepianie się.

Preparaty w postaci pyłu wytwarza się zazwyczaj w postaci koncentratów, mających podobny skład do składu zwilżających proszków albo bez środka dyspergującego, natomiast rozcieńczonych pewną ilością stałego nośnika w celu uzyskania mieszanki zawierającej 1/2–10 wagowych substancji czynnej. Zwykle przygotowuje się granulki o wielkości 10 i 100 BS mesh (1,676–0,152 mm) otrzymane przez aglomerację lub metodami nasycania. Ogólnie granulki zawierają 1/2–25% wagowych substancji czynnej i 0–10% wagowych dodatków takich jak stabilizatory, modyfikatory opóźniające działanie i środki wiążące. Dające się emulgować koncentraty zawierają oprócz rozpuszczalnika, zależnie od konieczności, 10–50% wagowych substancji czynnej, 2–20% wagowych środków emulgujących i 0–20% wagowych odpowiednich dodatków takich jak stabilizatory, środki ułatwiające penetrację i inhibitory korozji. Koncentraty suspencyjne miesza się tak, aby otrzymać trwałe, nie ulegające sedimentacji, dające się przeprowadzić w stan ciekły produkt, zawierający zwykle 10–75% wagowych substancji czynnej, 0,5–15% wagowych środków dyspergujących, 0,1–10% wagowych środków suspendujących, takich jak koloidy ochronne, czynniki tiksotropowe, 0–10% wagowych odpowiednich dodatków, takich jak środki przeciwpieniące, inhibitory korozji, stabilizatory, środki ułatwiające penetrację i środki zlepiające. Jako nośnik zawierają one wodę lub organiczną ciecz, w której substancja czynna jest nierozpuszczalna. Pewne organiczne substancje stałe lub sole nieorganiczne, które mogą być rozpuszczone w nośniku zapobiegają sedimentacji lub występują jako czynnik zapobiegający zamarzaniu wody.

Można przygotować również wodne mieszanki dyspersyjne i emulsyjne otrzymywane przez rozcieńczanie wodą zwilżanych proszków lub koncentratów. Omawiane emulsje mogą być typu woda w oleju lub olej w wodzie i mogą mieć konsystencję podobną do „majonezu”.

Mieszanki mogą również zawierać inne składniki, np. inne związki posiadające własności pestycydowe, a zwłaszcza owadobójcze, niszczące roztocza, chwastobójcze i grzybobójcze.

W tablicy I zawarte są związki, które stanowią korzystne substancje czynne środka według wynalazku.

P r z y k ł a d. Działanie owadobójcze i roztoczobójcze.

Działanie owadobójcze i roztoczobójcze związków wytwarzanych sposobem według wynalazku testowano następującymi sposobami.

I. 0,1% wagowo roztwór testowanego związku w acetonie umieszcza się w mikrobiurecie ze śrubą mikrometryczną. Dojrzałe 2–3 dniowe samice muchy domowej (*Musca domestica*) usypia się dwutlenkiem węgla. Dawkę 1 ml testowanego roztworu nanosi się na dolną część brzucha każdej z dwudziestu badanych much.

II. 0,1 ml 0,1% wagowo roztworu testowanego związku w acetonie umieszcza się w zlewce ze 100 ml wody. Dwadzieścia larw 5–6 dniowych (4 okres wylęgu) moskitów (*Aedes segypti*) wprowadza się do zlewki i pozostawia na okres 24 godzin. Rejestruje się ilość martwych i zdychających larw.

III. Ze związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku przygotowuje się roztwory lub zawiesiny w wodzie zawierające 20% wagowych acetonu i 0,05% wagowych Tritonu K 100 jako środka zwilżającego. Stosuje się mieszkę o zawartości 0,2% wagowych związku. Tak przygotowaną mieszkę natryskuje się pełną powierzchnię każdego liścia rzepy i bobu. Opryskiwanie przeprowadza się z wydajnością 450 l na hektar przy czym natryskuje się kolejno sektory. Ośmiodniowe larwy (4 okres wylęgu) drobnych motyli (*Diamond-back Plutella maculipeania*) lub dziesięć dojrzałych 1–2 tygodniowych chrząszczy gorczycy (*Phaedon cochleariae*) umieszcza się na opryskiwanym liściu każdej rzepy. Dziesięć odpowiednich (6-dniowych) mszycy wyki (*Magoura viviac*) umieszcza się na spryskanym liściu każdego bobu. Rośliny zamyka się w szklanym cylindrze przykrytym z jednego końca muślinową pokrywą. Oznacza się śmiertelność po upływie 24 godzin.

IV. W testach na działanie przeciw cieplarnianym pająkom molikom (*Tetranychus urticae*) obcięte liście zielonej fasolki opryskuje się sposobem opisanym w punkcie III. Po upływie jednej godziny od opryskania liście szczepi się dziesięcioma dorosłymi molikami. Oznacza się śmiertelność po upływie 24 godzin od zaszczepienia.

V. W testach przeprowadzonych z białymi larwami motyli (*Pieris brassicae*) obcięte liście kapusty opryskuje się sposobem opisanym w punkcie III. Dziesięć larw 8–10 dniowych (3 okres wylęgu) umieszcza się w płytkach Petrie’go na tych liściach kapusty. Śmiertelność oznacza się po upływie 24 godzin od zaszczepienia larwami.

Wyniki tych badań podano w tabeli II, w której A oznacza śmiertelność całkowitą, B śmiertelność częściową i C brak śmiertelności wśród badanych owadów.

Owadobójcze właściwości tiadiazolilo-1,2,4 pochodnych według wynalazku porównano z aktywnością oksadiazolilo-1,2,4 pochodnych. Otrzymane wyniki podano w tablicy III.

Działanie przeciwko *Phaedon cochleariae* na rzepie została określona jako 2,6 dla pierwszego związku podanego w tablicy, podczas gdy odpowiadający związek z tlenem wykazał tylko 0,9.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek szkodnikobójczy, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera 3-tiofosforylotiadiazol-1,2,4 o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 oznacza grupę alkilową o 1–6 atomach węgla, R_2 oznacza zawierającą 1–6 atomów węgla grupę dwualkiloaminową, R_3 oznacza grupę fenyłową ewentualnie podstawioną atomem chlorowca, grupą nitrową, lub zawierającymi 1–6 atomów węgla grupami alkilową lub alkoksylową, oraz nośnik i/lub środek powierzchniowo-czynny.

2. Środek szkodnikobójczy, z n a m i e n n y t y m, że zawiera jako substancję czynną 3-tiofosforylotiadiazol-1,2,4 o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 oznacza grupę alkilową o 1–6 atomach węgla, R_2 oznacza grupę alkilową lub alkoksylową o 1–6 atomach węgla, a R_3 oznacza grupę fenyłową ewentualnie podstawioną atomem chlorowca, grupą nitrową, lub zawierającą 1–6 atomów węgla grupą alkilową lub alkoksylową oraz nośnik i/lub środek powierzchniowo-czynny.

3. Środek według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera 3-(dwumetoksytiofosforyloksy)-5-fenylotiadiazol-1,2,4.

Tabela I.

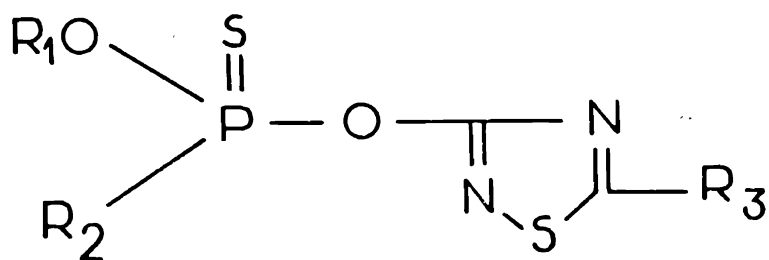
Związek	Współczynnik załamania światła lub temperatura topnienia °C	Analiza				
		1	2	3	4	5
3-/izopropoksymetoksy-tiofosforyloksy/-5-fe- nylotiadiazol-1,2,4	$n_D^{21} 1,5620$			Wartości obliczone dla $C_{12}H_{13}PN_2S_2O_3$ Wartości oznaczone	C-43,6 C-44,0	H-4,6 H-4,6
3-etoksymetoksytiofosforyloksy/-5-fenylotia- diazol-1,2,4	$n_D^{20} 1,5835$			Wartości obliczone dla $C_{11}H_{13}PN_2S_2O_3$ Wartości oznaczone	C-41,8 C-42,2	H-4,1 H-4,3
3-/etoksyetylotiofosforyloksy/-5-fenylotia- diazol-1,2,4	$n_D^{20} 1,5905$			Wartości obliczone dla $C_{12}H_{13}PN_2S_2O_3$ Wartości oznaczone	C-45,9 C-46,0	H-4,8 H-4,9
3-/butoksymetoksytiofosforyloksy/-5-fenylotia- diazol-1,2,4	$n_D^{21} 1,5672$			Wartości obliczone dla $C_{13}H_{15}PN_2S_2O_3$ Wartości oznaczone	C-45,6 C-46,3	H-4,4 H-5,1
3-/dwumetoksytiofosforyloksy/-5-tolilotia- diazol-1,2,4	$n_D^{19} 1,5940$			Wartości obliczone dla $C_{11}H_{13}PN_2S_2O_3$ Wartości oznaczone	C-41 C-42,7	H-4,1 H-4,2
3-/dwumetoksytiofosforyloksy/-5-/4-chloro- fenylo-tiadiazol-1,2,4				Wartości obliczone dla $C_{12}H_{14}PN_2S_2O_3Cl$ Wartości oznaczone	C-39,5 C-39,9	H-3,8 H-3,9
3-/dwuetoksytiofosforyloksy/-5-/4-metoksyfe- nylo/-tiadiazol-1,2,4	t.t. 74-76			Wartości obliczone dla $C_{13}H_{15}PN_2S_2O_4$ Wartości oznaczone	C43,3 C-43-8	H-4,7 H-4,9
3-/dwuetoksytiofosforyloksy/-5-/3-nitrofeny- lo/-tiadiazol-1,2,4	$n_D^{20} 1,5871$			Wartości obliczone dla $C_{12}H_{14}PN_3S_2O_3$ Wartości oznaczone	C-38,4 C-38,1	H-3,7 H-3,6
3-/dwumetyloaminometoksytiofosforyloksy/-5-/4- chlorofenylo/-tiadiazol-1,2,4	t.t. 93-95			Wartości obliczone dla $C_{11}H_{13}PN_3S_2O_2Cl$ Wartości oznaczone	C-37,8 C-38,0	H-3,8 H-3,7
3-/dwumetyloaminotoksytiofosforyloksy/-5-fe- nylotiadiazol-1,2,4	$n_D^{22} 1,5870$			Wartości obliczone dla $C_{12}H_{16}PN_3S_2O_2$ Wartości oznaczone	C-43,7 C-44,1	H-4,9 H-5,0
3-/dwuetoksytiofosforyloksy/-5-/fenylotia- diazol-1,2,4	$n_D^{21} 1,5718$			Wartości obliczone dla $C_{12}H_{15}PN_2S_2O_3$ Wartości oznaczone	C-43,6 C-43,3	H-4,6 H-5,0
3-/dwumetoksytiofosforyloksy/-5-fenylotia- diazol-1,2,4	$n_D^{19} 1,5938$			Wartości obliczone dla $C_{12}H_{15}PN_3S_2O_2Cl$ Wartości oznaczone	C-39,8 C-39,7	H-4,1 H-4,2
3-/dwumetyloaminoetoksytiofosforyloksy/-5-/ 4-chlorofenylo/-tiadiazol-1,2,4				Wartości obliczone dla $C_{12}H_{15}PN_3S_2O_2Cl$ Wartości oznaczone	C-39,5 C-39,7	H-4,1 H-4,2

Tabela II

Związek		Działanie pestycydowe							
R ₁	R ₂	R ₃	M. domestica	A. aegypti	P. leu- eariae	P. maculi- pennia	P. brassica	N. viciae	T. urticae
CH ₃	CH ₃ O	C ₆ H ₅	A	A	A	A	A	A	A
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅	A	A	A	A	A	A	A
/CH ₃ / ₂ CH	CH ₃ O	C ₆ H ₅	A	A	A	A	A	A	A
C ₂ H ₅	CH ₃ O	C ₆ H ₅	A	A	A	A	A	A	A
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	A	A	A	A	A	A	A
CH ₃ /CH ₂ / ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C	A	A	A	A	A	A
CH ₃	CH ₃ O	p-tolilowa	C	A	B	B	A	A	A
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	4-chlorofenylova	A	A	A	A	A	A	A
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	4-metoksyfenylova	C	A	B	B	A	A	A
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	3-nitrofenylova	A	A	A	A	A	A	A

Tabela III

Związek		Aktywność szkodnikobójcza			
R	X	Pieris Brassicae	Zea Heliothis	Tetranychus Urbicus	
C ₂ H ₅ O	S	43	33	180	
C ₂ H ₅ O	O	39	25	290	
C ₂ H ₅ O	S	27	58	200	
C ₂ H ₅ O	O	3	18	33	



Wzór 1