MAGYAR NÉPKÖZTÁRSASÁG

SZABADALMI LEÍRÁS

178845

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

Bejelentés napja: 1980. III. 07. (550/80)

Német Szövetségi Köztársaság-beli elsőbbsége: 1979. III. 08. (P 29 09 013.9)

Közzététel napja: 1981. IX. 28.

Megjelent: 1983. VII. 30.

Nemzetközi osztályozás:
A 01 N 9/36,
C 07 F 9/65,
C 07 D 271/10

Feltalálók:
dr. Theobald Hans vegyész, dr. Adolphi Heinrich biológus, Limburgerhof,
dr. Kiehs Karl vegyész, Lampertheim, Német Szövetségi Köztársaság

Szabadalmas:
BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen am Rhein,
Német Szövetségi Köztársaság

1,3,4-Oxadiazolil-metil-tiofoszfát-származékokat tartalmazó kártevőirtószerek és eljárás a hatóanyagok előállítására

1

A találmány új 1,3,4-oxadiazolil-metil-tiofoszfát-származékokat hatóanyagként tartalmazó kártevőirtószerekre, valamint a hatóanyagok előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik.

A 19 42 993. számú német szövetségi köztársasági nyilvánosságrahozatali iratból ismert, hogy 0,0-dialkil-1,3,4-oxadiazolil-metil-tiofoszfátokat rovar- és atkaölőszerek hatóanyagaként alkalmaznak.

Megállapítottuk, hogy azok a kártevőirtószerek, amelyek hatóanyagként (I) általános képletű 1,3,4-oxadiazolil-metil-tiofoszfátot tartalmaznak, a rovarok, atkák és fonalférgek osztályába tartozó kártevőket hatásosabban irtják, mint az 0,0-dialkil-1,3,4-oxadiazolil-metil-tiofoszfátokat hatóanyagként tartalmazó ismert kártevőirtószerek.

Az (I) általános képletben:

- R^1 és R^2 egymástól függetlenül legfeljebb 6 szénatomos alkilcsoportot, és
- R^3 legfeljebb 6 szénatomos alkil-tio-csoportot, aminocsoportot vagy egy alkilrészében legfeljebb 5 szénatomos alkil- vagy dialkil-amino-csoportot jelent.

Részletesebben kifejtve, az (I) általános képletben R^1 és R^2 egymástól függetlenül egyenes vagy elágazó szénláncú, legfeljebb 6 szénatomos alkilcsoportot, például metil-, etil-, valamilyen propil-, butil-, pentil- vagy hexilcsoportot jelent, az (I) általános képletben R^3 egyenes vagy elágazó szénláncú, legfeljebb 6 szénatomos alkil-tio-csoportot, például metil-tio-, etil-tio-, n-propil-tio-, izopropil-tio-, szek-butil-tio-, izobutil-tio-, terc-butil-tio, 3-metil-(n-butil)-tio-, 2-metil-(n-butil)-tio-, 4-metil-(n-pentil)-tio-, 4-etil-(n-butil)-tio-, neopentil-tio-csoportot, az alkilrészben legfeljebb 5 szénatomos alkil-amino- vagy dialkil-aminocsoportot, például metil-amino-, etil-amino-, dimetil-amino-, dietil-amino-, n-propil-amino-, izopropil-amino-, di-(n-butil)-amino-, (n-butil)-amino-, (n-pentil)-amino-, 3-metil-(n-butil)-amino-, di-(n-pentil)-amino-csoportot jelent.

2

Előnyös R^1 és R^2 jelű szubsztituens a legfeljebb 3 szénatomos alkilcsoport, például metil-, etil-, n-propil-, izopropilcsoport, elsősorban az etilcsoport, előnyös R^3 jelű szubsztituens a legfeljebb 4 szénatomos alkil-tiocsoport, például metil-tio-, etil-tio-, n-propil-tio- izopropil-tio-, n-butil-tio-, izobutil-tio-, szek-butiltio-csoport, valamint az alkilrészben legfeljebb 3 szénatomos alkil-amino- vagy dialkil-aminocsoport, például metil-amino-, etil-amino-, dietil-amino-, n-propil-amino-, izopropil-aminocsoport.

Az I általános képletű 1,3,4-oxadiazolil-metil-tiofoszfátokat úgy állítjuk elő, hogy a II általános képletű 1,3,4-oxadiazolil-metil-halogenideket a III általános képletű tiofoszforsav-észterek sóival reagáltatjuk. A reakciót a [A] reakcióvázlat szemlélteti, a

képletekben R^1, R^2 és R^3 a fenti jelentésű, Hal halogénatomot és Z alkálifémiont, egy egyenérték alkáliföldfémiont vagy adott esetben alkilcsoporttal szubsztituált ammóniumiont jelent.

A halogénatom fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom, előnyösen klór- vagy brómatom lehet, alkálifémionként nátrium- vagy káliumion, alkáliföldfémionként magnézium- és kalciumion, ammóniumionként a szubsztituálatlan ammóniumion, metil-, etil-, propil-izopropil-, dimetil-, dietil-, trimetil-, trietil-, tetrametil- vagy tetraetil-ammóniumion jöhet elsősorban számításba.

A találmány szerinti eljárást célszerűen közömbös oldószer vagy hígítószer jelenlétében végezzük. Oldószerként, illetve hígítószerként például vizet, alkoholt, így metanolt, etanolt, propanolt, étert, így tetrahidrofuránt, dioxánt, diglikol-dimetilétert, ketont, így acetont, metil-etil-ketont, dietil-ketont, aromás szénhidrogént, így toluolt, xilolt, klór-benzolt, nitrilt, így acetonitrilt, dimetil-formamidot vagy dimetil-szulfoxidot használhatunk. Az említett oldó- és hígítószerek elegyeit is alkalmazhatjuk. Ha nem-vizes oldószert használunk, akkor célszerű lehet, ha a reakció fokozása érdekében a reakcióelegyhez katalitikus mennyiségű kálium-jodidot adunk.

A találmány szerinti eljárásban a kiindulási anyagokat általában egyenértéknyi mennyiségben reagáltatjuk. Esetenként előnyös lehet, ha egyik vagy másik reagenst feleslegben alkalmazzuk.

A műveleti hőmérséklet nagyobb tartományt ölel fel, általában 0 és 150 °C között, előnyösen 20 és 100 °C között dolgozunk.

A kiindulási anyagként használt 1,3,4-oxadiazolil-metil-halogenidet a 19 42 993 és a 19 62 372 számú német szövetségi köztársasági nyilvánosságrahozatali iratból ismertek, és az ott leírt eljárásokkal állíthatók elő. Egy másik előállítási módszer szerint az irodalomból ismert IV általános képletű savazidokat az V általános képletű ortoklór-ecetsav-trialkil-észterekkel a [B] reakcióvázlat szerint reagáltatjuk, a képletekben R^1 a fenti jelentésű, R^4 metil- vagy etilcsoportot és X bróm- vagy klóratomot jelent.

A III általános képletű foszforsav-sókat a Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, XII/2. kötet, 131. oldal (Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1964) vagy a 25 06 618 számú német szövetségi köztársasági nyilvánosságrahozatali iratban ismertetett eljárás szerint állíthatjuk elő.

A következő példákban részletesen ismertetjük az 1,3,4-oxadiazolil-metil-tiofoszfátok előállítását. A súlyrészek úgy aránylanak a térfogatrészekhez, mint liter a kg-hoz.

1. példa

O-Etil-S-izobutil-S-(5-metil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-ditiofoszfát

118 súlyrész ortoklór-ecetsav-trietil-észterhez és 1 súlyrész ortofoszforsavhoz 110–120 °C-on részletekben hozzáadunk 222 súlyrész ecetsav-hidrazidot, és a képződött alkoholt ledesztilláljuk. Ezután a reakcióelegyet 1,5 óra hosszat 110–120 °C-on keverjük, majd frakcionáltan desztilláljuk. A 23 és 75 °C között 0,53 mbar nyomáson desztilláló frakció 98%-os 5-metil-1,3,4-oxadiazolil-metil-klorid, n_D^{25} = = 1,4758, kitermelés 77%.

13,3 súlyrész 5-metil-1,3,4-oxadiazolil-metil-kloridot és 26 súlyrész O-etil-S-izobutil-ditiofoszforsav-dimetil-ammóniumsót 100 térfogatrész vízben és 5 térfogatrész dimetil-formamidban 6 óra hosszat 80 °C-on keverünk. Lehűlés után a kivált olajat elválasztjuk és toluolban feloldjuk. A toluolos oldatot híg nátrium-hidrogén-karbonát oldattal és vízzel mossuk és nátrium-szulfáton szárítjuk. Ezután szűrjük és a toluolt eltávolítjuk. A maradékot 0,25 mbar nyomáson és 60 °C-on desztilláljuk. 24 súlyrész világossárga, olajos terméket kapunk. Kitermelés 77,5%. NMR spektruma (60 MHz-en, deuterokloroformban, δ értékek): 1,05 (6H), 1,38 (3H), 1,6–2,3 (1H), 2,55 (3H), 2,81 (2H), 4,0–4,5 (2H + 2H).

2. példa

O-Etil-S-(5-etil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-tiofoszforsav-N-izopropil-amidát

11,7 súlyrész 5-etil-1,3,4-oxadiazolil-metil-kloridot és 20 súlyrész O-etil-N-izopropil-amido-tiofoszforsav-dietil-ammóniumsót 0,5 súlyrész kálium-jodid jelenlétében 150 térfogatrész acetonban 12 óra hosszat visszafolyatás közben forraljuk. Lehűlés után a reakcióelegyet szűrjük és bepároljuk. A maradékot metilén-kloridban feloldjuk, majd vízzel kirázzuk. Nátrium-szulfáton való szárítás után az oldószert eltávolítjuk és 0,27 mbar nyomáson és 60 °C-on desztilláljuk. 22,1 súlyrész világossárga, olajos terméket kapunk. Kitermelés 94%. NMR spektruma (60 MHz-en, deuterokloroformban, δ értékek). 1,1–1,55 (3H + + 6H + 3H), 2,88 (2H), 3,2–3,7 (1H), 3,9–4,3 (2H + + 2H).

Analóg módon állíthatjuk elő a következő táblázatban felsorolt szubsztituenseket tartalmazó I általános képletű vegyületeket.

Sorszám	R^1	R^2	R^3	NMR spektrum (MHz, oldószer) δ értékek
3.	CH_3	C_2H_5	szek-C_4H_9–S–	(60, $CDCl_3$) 0,89 (3H), 1,05–1,76 (3H), 2,38 (3H), 2,9–3,6 (1H), 3,8–4,4 (2H + 2H)
4.	CH_3	C_2H_5	n-C_3H_7–S–	(60, $CDCl_3$), 1,02 (3H), 1,36 (3H), 1,80 (2H), 2,54 (3H), 2,5–3,1 (2H), 4,1–4,4 (2H + 2H)
5.	CH_3	C_2H_5	–NH-i-C_3H_7	(220, $CDCl_3$), 1,0–1,3 (CH + 3H), 2,5 (3H), 3,5 (1H), 3,9 (1H), 4,1–4,3 (2H + 2H)

Táblázat folytatása

Sorszám	R^1	R^2	R^3	NMR spektrum (MHz, oldószer) δ értékek
6.	CH_3	C_2H_5	$-N(CH_3)_2$	(80, $CDCl_3$) 1,3 (3H), 2,5 (6H), 2,7 (3H), 3,8–4,2 (2H + 2H)
7.	C_2H_5	C_2H_5	n–C_3H_7–S–	(60, $CDCl_3$) 1,0 (3H), 1,2–1,55 (3H + 3H), 1,7 (2H), 2,5–3,2 (2H + 2H), 3,9–4,5 (2H + 2H)
8.	C_2H_5	C_2H_5	i–C_3H_7–S–	(60, $CDCl_3$) 1,1–1,6 (3H + 3H + 6H), 2,8 (2H), 3,1–3,8 (1H), 4,0–4,4 (2H + 2H)
9.	C_2H_5	C_2H_5	H_3C–S–	(60, $CDCl_3$) 1,33 (3H + 3H), 2,34 (3H), 3,8 (2H), 4,05–4,4 (2H + 2H)
10.	C_2H_5	C_2H_5	szek-C_4H_9–S–	(60, $CDCL_3$) 1,05 (6H), 1,2–1,6 (3H + 3H), 1,7 (2H), 2,87 (2H), 3,1–3,6 (1H), 4,1–4,4 (2H + 2H)
11.	C_2H_5	C_2H_5	i-C_4H_9–S–	(60, $CDCl_3$) 1,03 (6H), 1,4 (6H), 1,7–2,1 (1H), 2,6–3,1 (2H + 2H), 4,1–4,4 (2H + 2H)
12.	C_2H_5	C_2H_5	$-N(CH_3)_2$	(220, $CDCl_3$) 1,25–1,48 (3H + 3H), 2,7 (6H), 2,9 (2H), 4,1–4,3 (2H + 2H)
13.	i–C_3H_7	C_2H_5	szek–C_4H_9–S–	(60, $CDCl_3$) 1,03 (3H), 1,8 (6H), 1,65 (2H), 2,9–3,6 (1H + 1H), 4,05–4,4 (2H + 2H)
14.	i–C_3H_7	C_2H_5	i–C_4H_9–S–	(80, $CDCl_3$) 1,0 (6H), 1,2–1,5 (3H + 6H), 1,9 (1H), 2,65–295 (2H), 2,95–3,3 (1H), 4,08–4,35 (2H + 2H)
15.	i–C_3H_7	C_2H_5	n–C_3H_7–S–	(60, $CDCl_3$) 1,0 (3H), 1,2–1,9 (3H + 6H + 2H), 2,6–3,3 (2H + 1H), 4,05–4,4 (2H + 2H)
16.	i–C_3H_7	C_2H_5	–NH–i–C_3H_7	(220, $CDCl_3$) 1,1 (6H), 1,2 (3H), 3,05 (1H), 3,4 (1H), 3,85 (1H), 3,95–4,1 (2H + 2H)
17.	i–C_3H_7	C_2H_5	$-N(CH_3)_2$	(220, $CDCl_3$) 1,3 (3H), 1,35 (6H), 2,7 (6H), 3,2 (1H), 4,1–4,25 (2H + 2H)

A találmány szerinti kártevőirtószereket a növényvédelemben, valamint az egészségügyben, tárolásban és állattenyésztésben használhatjuk fel kártevő irtására. A találmány szerinti kártevőirtószerek alkalmasak a rovarok, atkák és fonalférgek osztályába tartozó kártevők hatásos irtására.

A kártevőirtószerek a káros rovarok közé tartozó Lepidoptera-rendbe (lepkék) tartozók ellen, például Plutella maculipennis (káposztamoly), Leucoptera coffeella (kávémoly), Hyponomeuta malinellus (almafa-szövőmoly), Argyresthia conjugella (almamoly), Sitotroga cerealella (mezei gabonamoly), Phthorimaea operculella (burgonyamoly), Capua reticulana, Sparganothis pilleriana (szőlőilonca), Cacoecia murinana, Tortrix viridana (tölgysodró pille), Clysia ambiguella (nyerges szőlőmoly), Evetria buoliana, Polychrosis botrana (tarka szőlőmoly), Cydia pomonella (almamoly), Laspeyresia molesta (cseresznyemoly), Laspeyresia funebrana (szilvamoly), Ostrinia nubilalis (kukoricalonca), Loxoxtege sticticalis (répalonca), Ephestia kuehniella (lisztmoly), Chilo suppressalis (rizsszár-fúrórovar), Galleria mellonella (viaszmoly), Malacosoma neustria (gyűrűs szövőpille), Dendrolimus pini (fenyőpohók), Thaumatopoea pityocampa (búcsújáró lepke), Phalera bucephala (sárgafoltos púposszövő), Cheimatobia brumata (kis téli araszoló), Hibernia defoliaria (nagy téli araszoló), Bupalus piniarus (fenyőaraszoló), Hyphantria cunea (amerikai fehér szövőlepke), Agrotis segetum (vetési bagolylepke), Agrotis ypsilon, Barathra brassicae (káposztalepke), Cirphis unipuncta (sereghernyó), Prodenia litura (gyapothernyó), Laphygma exigua (répa-sereghernyó), Panolis flammea (fenyőbagoly), Earias insulana, Plusia gamma (gammalepke), Alabama argillacea, Lymantria dispar (gyapjaslepke), Lymantria monacha (apácapille), Pieris brassicae (fehér káposztalepke), Aporia crataegi (galagonyalepke), ellen

a Coleoptera-rendbe (bogarak) tartozók ellen, például Blitophaga undata, Melanotus communis (drótféreg), Limonius californicus (kaliforniai drótféreg), Agriotes lineatus (vetési pattanóbogár), Agricotes obscurus (földi pattanóbogár), Agrilus sinuatus (körtefa díszbogár), Meligethes aeneus (repce-

fénybogár), Atomaria linearis, Epilachna varicestris (mexikói babbogár), Phyllopertha horticola (bordás cserebogár), Popillia japonica (japán légylárva), Melolontha melolontha (májusi cserebogár), Melolontha hippocastani (erdei cserebogár), Amphimallus solstitialis (sárga cserebogár), Crioceris asparagi, Lema melanopus, Leptinotarsa decemlineata (burgonyabogár), Phaedon cochleariae (tormalevél-bogár), Phyllotreta nemorum, Chaetochnema tibialis, Phyllotoides chrysocephala, Diabrotica 12-punctata (déli gabonagyökérféreg), Cassida nebulosa, Bruchus lentis (lencsezsizsik), Bruchus rufimanus (lóbabzsizsik), Bruchus pisorum (borsózsizsik), Sitona lineatus, Otiorrhynchus sulcatus, Otiorrhynchus ovatus, Hylobies abietis, Byctiscus betulae, Anthonomus pomorum (alma-fúróbogár), Anthonomus grandis (gyapotmag fúróbogár), Ceuthorrhynchus assimilis (repceormányos), Ceuthorrhynchus napi (nagy repceormányos), Sitophilus granaria (gabonazsizsik), Anisandrus dispar, Ips typographus, Blastophagus piniperda ellen,

a Diptera-rendbe (kétszárnyúak) tartozók ellen, például Mayetiola destructor (hesseni légy), Dasyneura brassicae, Contarinia tritici (sárga gubacsszúnyog), Haplodiplosis equestris, Tipula paludosa, Tipula oleracea, Dacus cucurbitae (dinnyelégy), Dacus oleae (olajfalégy), Ceratitis capitata (földközi-tengeri gyümölcslégy), Rhagoletis cerasi (cseresznyelégy), Rhagoletis pomonella (almalégy), Anastrepha ludens (mexikói gyümölcslégy), Oscinella frit, Phorbia coarctata, Phorbia antiqua (hagymalégy), Phorbia brassicae (kis káposztalégy), Pegomya hyoscyami (répalégy) ellen,

a Hymenoptera-rendbe (hártyásszárnyúak) tartozók ellen, például Athalia rosae (repcedarázs), Hoplocampa minuta (szilvadarázs), Monomorium pharaonis (egyiptomi hangya), Solenopsis geminata (tűzhangya), Atta sexdens (levélrágó hangya) ellen,

a Heteroptera-rendbe (poloskák) tartozók ellen, például Nezara viridula (zöld rizspoloska), Eurygaster integriceps (ázsiai gabonapoloska), Blissus leucopterus, Dysdercus cingulatus (kapokpoloska), Dysdercus intermedius (gyapotpoloska), Piesma quadrata (répapoloska), Lygus pratensis (mezei poloska) ellen,

a Homoptera-rendbe (szívórovarok) tartozók ellen, például Perkinsiella saccharicida, Nilaparvata lugens (barna levélszöcske), Empoasca fabae, Psylla mali (almalevélbolha), Psylla piri (körtelevélbolha), Trialeurodes vaporariorum (üvegházi molytetű), Aphis fabae (fekete levéltetű), Aphis pomi (zöld almafa levéltetű), Aphis sambuci, Aphidula nastrutii, Cerosipha gossypii, Sappaphis mali (almafa-levéltetű), Sappaphis mala (lisztes körtefa-levéltetű), Dysphis radicola (lisztes körtelevéltetű), Brachycaudus cardui (nagy szilvafa-levéltetű), Brevicoryne brassicae (káposzta-levéltetű), Phorodon humuli (komló-levéltetű), Rhopalomyzus ascalonicus (hagymatetű), Myzodes persicae (zöld barackfa-levéltetű), Myzus cerasi (fekete meggyfa-levéltetű), Dysaulacorthum pseudosolani (foltos burgonyalevéltetű), Acyrthosiphon onobrychis (zöld borsótetű), Macrosiphon rasae (nagy rózsalevéltetű), Megoura viciae, Schizoneura lanuginosa (körtefa levéltetű), Pemphigus bursarius (salátagyökér-tetű), Dreyfusia nordmannianae, Dreyfusia piceae, Adelges laricis, Viteus vitifolii (szőlőlevéltetű) ellen,

az Isoptera-rendbe (termeszek) tartozók közül például Reticulitermes lucifugus ellen,

az Orthoptera-rendbe (egyenesszárnyúak) tartozók ellen, például Forficula auricularia, Acheta domestica (házitücsök), Gryllotalpa gryllotalpa (lótetű), Tachycines asynamorus (növényházi sáska), Locusta migratoria (vándorsáska), Stauronotus maroccanus (marokkói vándorsáska), Schistocerce peregrina (vándorsáska), Nomadacris septemfasciata (vándorsáska), Melanoplus spretus (sziklai sáska), Melanoplus femur-rubrum (vöröslábú sáska), Blatta orientalis (konyhai csótány), Blattella germanica (német csótány), Periplaneta americana (amerikai csótány), Blabera gigantea (óriáscsótány) ellen.

A kártevőirtószerek hatásosak az Arachnoidea-osztályba tartozó atkák és kullancsok (Acarina) ellen, például Ixodes ricinus, Ornithodorus moubata (bőrkullancs), Amblyomma americanum, Dermacentor silvarum, Boophilus microplus, Tetranychus tellarius (babfonó atka), Tetranychus atlanticus, Tetranychus pacificus, Paratetranychus pilosus (gyümölcsfonó atka), Bryobia praetiosa ellen.

Az irtandó Nemathelminthes osztályba (fonálférgek) tartoznak például a gyökérfonálférgek, így Meloidogyne incognita, Meloidogyne hapla, Meloidogyne javanica, cisztákat alkotó fonálférgek, így Heterodera rostochiensis, Heterodera schachtii, Heterodera avenae, Heterodera glycines, Heterodera trifolii, szár- és levélfonálférgek, például Ditylenchus dipsaci, Ditylenchus destructor, Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans, Partylenchus goodeyi, Paratylenchus curvitatus, valamint Tylenchorhynchus dubius, Tylenchorhynchus claytoni, Rotylenchus robustus, Heliocotylenchus multicinctus, Radopholus similis, Belonolaimus longicaudatus, Longidorus elongatus, Trichodorus primitivus ellen.

A találmány szerinti kártevőirtószereket közvetlenül vagy ezekből előállított szerek, például közvetlenül permetezhető oldatok, valamint porok, szuszpenziók vagy diszperziók, emulziók, olajdiszperziók, paszták, porozószerek, szórószerek, granulátumok alakjában permetezéssel, porlasztással, szórással, porozással, locsolással alkalmazhatjuk. A szer konkrét formája a mindenkori felhasználási célhoz igazodik, a szereknek a hatóanyagok lehető legegyenletesebb eloszlatását kell létrehozni.

Közvetlenül permetezhető oldatok, valamint emulziók, paszták vagy olajdiszperziók előállításához közepes és magas forráspontú ásványolaj-frakciót, például kerozint vagy gázolajat, szénkátrányolajokat, továbbá növényi és állati eredetű olajokat, alifás, ciklusos és aromás szénhidrogéneket és származékaikat, például benzolt, toluolt, xilolt, paraffint, tetrahidronaftalint, alkil-naftalint, metanolt, etanolt, propanolt, butanolt, kloroformot, szén-tetrakloridot, ciklohexanolt, ciklohexanont, klór-benzolt, izoforont, erősen poláris oldószert, például dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot, N-metil-pirrolidont, vizet használhatunk.

Közvetlenül felhasználható vizes szereket a találmány szerint emulziókoncentrátumokból, pasztákból vagy nedvesíthető porokból (permetporokból),

olajdiszperziókból víz hozzáadásával készíthetünk. Emulziók, paszták vagy olajdiszperziók előállítására a hatóanyagokat adott esetben olajban vagy oldószerben oldva felületaktív adalék, például nedvesítő-, tapadást elősegítő, diszpergáló- vagy emulgeálószer segítségével vízben homogenizáljuk. A hatóanyagból és felületaktív adalékból, például nedvesítő-, tapadást elősegítő, diszpergáló-, vagy emulgeálószerből és adott esetben oldószerből vagy olajból olyan koncentrátumok készíthetők, amelyek vízzel hígíthatók.

A találmány szerinti szerekben felületaktív adalékként a ligninszulfonsav alkálifém-, alkáliföldfém- és ammóniumsóit, naftalinszulfonsavat, fenolszulfonsavat, alkil-aril-szulfonátokat, alkilszulfátokat, alkilszulfonátokat, a dibutil-naftalinszulfonsav alkálifém- és alkáliföldfémsóit, lauril-éterszulfátot, zsíralkohol-szulfátokat, zsírsavas alkálifém- és alkáliföldfémsókat, szulfatált hexadekanolok, heptadekanolok és oktadekanolok sóit, szulfatált zsíralkohol-glikoléter sókat, szulfonált naftalin és naftalinszármazékok formaldehiddel alkotott kondenzációs termékét, a naftalin, illetve naftalinszulfonsav fenollal és formaldehiddel alkotott kondenzációs termékét, polioxi-etilén-oktil-fenolétert, etoxilezett izooktil-fenolt, oktil-fenolt, nonil-fenolt, alkil-fenolpoliglikol-étert, tributil-fenil-poliglikol-étert, alkil-aril-poliéter-alkoholokat, izotridecil-alkoholt, zsíralkohol-etilén-oxid kondenzátumokat, etoxilezett ricinusolajat, polioxi-etilén-alkilétert, etoxilezett polioxi-propilént, laurilalkohol-poliglikol-éter-acetált, szorbit-észtert, lignint, szulfitszennylúgot és metil-cellulózt használhatunk.

Porokat, porozó- és szórószereket a találmány szerint a hatóanyagnak szilárd hordozóanyaggal való összekeverésével vagy összeőrlésével állíthatunk elő.

Granulátumokat, például bevont, impregnált és homogén granulátumokat a találmány szerinti hatóanyagnak szilárd hordozóanyagon való megkötésével készíthetünk. Szilárd hordozóanyagként például ásványi anyagot, így kovasavgélt, kovasavat, szilikátot, talkumot, kaolint, attapulgitot, mészkövet, meszet, krétát, bóluszt, löszt, agyagot, dolomitot, kovaföldet, kalcium- és magnézium-szulfátot, magnézium-oxidot, őrölt műanyagot, műtrágyát, például ammónium-szulfátot, ammónium-foszfátot, ammónium-nitrátot, karbamidot, valamint növényi termékeket, például gabonalisztet, fahéj-, fa- és csonthéj-őrleményt, cellulózport és egyéb szilárd hordozóanyagokat használhatunk.

A találmány szerinti szerek 0,1–95 súly%, előnyösen 0,5–90 súly% hatóanyagot tartalmaznak.

A közvetlenül felhasználásra alkalmas szerekben a hatóanyag koncentrációja széles határok között változhat. Ezekben a szerekben a koncentráció 0,0001 és 10 súly% között, előnyösen 0,01 és 1 súly% között lehet.

A találmány szerinti szer jól alkalmazható az úgynevezett Ultra-Low-Volume-alkalmazási módban, és itt lehetséges 95 súly% hatóanyag-tartalomig terjedő szer közvetlen felhasználása is.

A következő példákban a találmány szerinti néhány jellegzetes szer összetételét szemléltetjük.

I. példa

3 súlyrész O-etil-S-izobutil-S-(5-metil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-ditiofoszfátot alaposan összekeverünk 97 súlyrész porított kaolinnal. 3 súly% hatóanyagot tartalmazó porozószert kapunk.

II. példa

30 súlyrész O-etil-S-n-propil-S-(5-metil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-ditiofoszfátot alaposan összekeverünk 92 súlyrész porított kovasavgéllel és előzőleg a kovasavra permetezett 8 súlyrész paraffinolajjal. Jó tapadóképességű szert kapunk.

III. példa

20 súlyrész O-etil-S-n-propil-S-(5-etil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-ditiofoszfátot feloldunk 80 súlyrész xilol, 8–10 mól etilén-oxid és 1 mól olajsav-N-monoetanol-amid 10 súlyrésznyi addíciós terméke, 5 súlyrész dodecil-benzolszulfonsav-kalciumsó és 40 mól etilén-oxidnak és 1 mól ricinusolajnak 5 súlyrésznyi addíciós terméke elegyében. Az oldatot 100 000 súlyrész vízbe öntve és egyenletesen elosztva 0,02 súly% hatónyagot tartalmazó vizes diszperziót kapunk.

IV. példa

20 súlyrész O-etil-S-n-propil-S-(5-metil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-ditiofoszfátot bensőségesen összekeverünk 2 súlyrész dodecil-benzolszulfonsav-kalciumsóval, 8 súlyrész zsíralkohol-poliglikoléterrel, fenolszulfonsav, karbamid és formaldehid kondenzátum 2 súlyrésznyi nátriumsójával és 68 súlyrész parraffinos ásványolajjal, stabil, olajos diszperziót kapunk.

V. példa

80 súlyrész O-izopropil-S-szek-butil-S-(5-etil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-ditiofoszfátot alaposan összekeverünk 3 súlyrész diizobutil-naftalinszulfonsav-nátriumsóval, szulfitszennylúgból származó 10 súlyrész ligninszulfonsav-nátriumsóval és 7 súlyrész porított kovasavgéllel, majd a keveréket összeőröljük. A homogén keverék vízzel a kívánt koncentrációjú permetlévé hígítható.

VI. példa

90 súlyrész O-etil-S-(5-etil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-tiofoszforsav-N-izopropil-amidátot összekeverünk 10 súlyrész N-metil-α-pirrolidonnal, apró cseppek alakjában felhasználható, 90 súly% hatóanyagot tartalmazó elegyet kapunk.

VII. példa

20 súlyrész O-etil-S-n-propil-(5-metil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-ditiofoszfátot feloldunk 40 súlyrész ciklohexanon, 30 súlyrész izobutanol, 7 mól etilén-oxidnak és 1 mól izooktil-fenolnak 20 súlyrésznyi addíciós terméke és 40 mól etilén-oxidnak és 1 mól ricinusolajnak 10 súlyrésznyi addíciós terméke elegyében. Az oldatot 100 000 súlyrész vízbe öntve és egyenletesen eloszlatva 0,02 súly% hatóanyagot tartalmazó vizes diszperziót kapunk.

A találmány szerinti kártevőirtószerekhez különböző olajokat, gyomirtószerek, gombaölőszerek, más kártevőirtószerek, baktériumölőszerek hatóanyagait keverhetjük, illetve a találmány szerinti szerhez közvetlenül felhasználás előtt (tartály-keverék) az említett szereket keverhetjük, a hatóanyagokra vonatkoztatva 1 : 10—10 : 1 súlyarányban.

A találmány szerinti kártevőirtószerhez például a következő hatóanyagokat keverhetjük:

1,2-dibróm-3-klór-propán,
1,3-diklór-propén,
1,3-diklór-propén + 1,2-diklór-propán,
1,2-dibróm-etán,
2-szek-butil-fenil-N-metil-karbamát,
o-klór-fenil-N-metil-karbamát,
3-izopropil-5-metil-fenil-N-metil-karbamát,
o-izopropoxi-fenil-N-metil-karbamat,
3,5-dimetil-4-metil-tio-fenil-N-metil-karbamát,
4-dimetil-amino-3,5-xilil-N-metil-karbamát,
2-(1,3-dioxolán-2-il)-fenil-N-metil-karbamát,
1-naftil-N-metil-karbamát,
2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-N-metil-karbamát,
2,2-dimetil-1,3-benzodioxol-4-il-N-metil-karbamát,
2-dimetil-amino-5,6-dimetil-4-pirimidinil-dimetil-karbamát,
2-metil-2-(metiltio)-propion-aldehid-O-(metil-karbamoil)-oxim,
S-metil-N-[(metil-karbamoil)-oxi]-tio-acetimidát,
metil-N',N'-dimetil-N-[(metil-karbamoil)-oxi]-1-tio-oxamidát,
N-(2-metil-4-klór-fenil)-N',N'-dimetil-formamidin, tetraklór-tiofén,
1-(2,6-difluor-benzoil)-3-(4-klór-fenil)-karbamid,
O,O-dimetil-O-(p-nitro-fenil)-foszfortioát,
O,O-dietil-O-(p-nitro-fenil)-foszfortioát,
O-etil-O-(p-nitro-fenil)-fenil-foszfonotioát,
O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitro-fenil)-foszfortioát,
O,O-dietil-O-(2,4-diklór-fenil)-foszfortioát,
O-etil-O-(2,4-diklór-fenil)-fenil-foszfonotioát,
O,O-dimetil-O-(2,4,5-triklór-fenil)-foszfortioát,
O-etil-O-(2,4,5-triklór-fenil)-etil-foszfonotioát,
O,O-dimetil-O-(4-bróm-2,5-diklór-fenil)-foszfortioát,
O,O-dimetil-O-(2,5-diklór-4-jód-fenil)-foszfortioát,
O,O-dimetil-O-(3-metil-4-metil-tiofenil)-foszfortioát,
O-etil-O-(3-metil-4-metil-tio-fenil)-izopropil-foszforamidát,
O,O-dietil-O-[p-(metil-szulfinil)-fenil]-foszfortioát,
O-etil-S-fenil-etil-foszfonoditioát,
O,O-dietil-[2-klór-1-(2,4-diklór-fenil)-vinil]-foszfát,
O,O-dimetil-[2-klór-1-(2,4,5-triklór-fenil)]-vinil-foszfát,
O,O-dimetil-S-(1'-fenil)-etil-acetát-foszforditioát,
bisz(dimetil-amino)-fluor-foszfin-oxid,
oktametil-pirofoszforamid,
O,O,O,O-tetraetil-ditio-pirofoszfát,
S-klór-metil-O,O-dietil-foszforditioát,
O-etil-S,S-dipropil-foszforditioát,
O,O-dimetil-O-2,2-diklór-vinil-foszfát,
O,O-dimetil-1,2-dibróm-2,2-diklór-etil-foszfát,
O,O-dimetil-2,2,2-triklór-1-hidroxi-etil-foszfonát,
O,O-dimetil-S-[1,2-bisz(karbetoxi)-etil-1]-foszforditioát,
O,O-dimetil-O-(1-metil-2-karbmetoxi-vinil)-foszfát,
O,O-dimetil-S-(N-metil-karbamoil-metil)-foszforditioát,
O,O-dimetil-S-(N-metil-karbamoil-metil)-foszfortioát,
O,O-dimetil-S-(N-metoxi-etil-karbamoil-metil)-foszforditioát,
O,O-dimetil-S-(N-formil-N-metil-karbamoil-metil)-foszforditioát,
O,O-dimetil-O-[1-metil-2-(metil-karbamoil)-vinil]-foszfát,
O,O-dimetil-O-[(1-metil-2-dimetil-karbamoil)-vinil]-foszfát,
O,O-dimetil-O-[(1-metil-2-klór-2-dietil-karbamoil)-vinil]-foszfát,
O,O-dietil-S-(etiltio-metil)-foszforditioát,
O,O-dietil-S-[(p-klór-fenil-tio)-metil]-foszforditioát,
O,O-dimetil-S-(2-etil-tio-etil)-foszfortioát,
O,O-dimetil-S-(2-etil-tio-etil)-foszforditioát,
O,O-dimetil-S-(2-etil-szulfinil-etil)-foszfortioát,
O,O-dietil-S-(2-etil-tio-etil)-foszforditioát,
O,O-dietil-S-(2-etil-szulfinil-etil)-foszfortioát,
O,O-dietil-tiofoszforil-imino-fenil-acetonitril,
O,O-dietil-S-(2-klór-1-ftálimido-etil)-foszforditioát,

O,O-dietil-S-[6-klór-benzoxazolon-(2)-il-(3)]-metil-ditiofoszfát,
O,O-dimetil-S-[2-metoxi-1,3,4-tiadizaol-5(4H)-onil-4-metil]-foszforditioát,
O,O-dietil-O-(3,5,6-triklór-piridil-2)-foszfortioát,
O,O-dietil-O-(2-pirazinil)-foszfortioát,
O,O-dietil-O-(2-izopropil-4-metil-pirimidinil-6)-foszfortioát,
O,O-dietil-O-[2-(dietil-amino)-6-metil-4-pirimidinil]-tionofoszfát,
O,O-dimetil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)-il-metil)-foszforditioát,
O,O-dimetil-S-[(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)-metil]-foszforditioát,
O,O-dietil-(1-fenil-1,2,4-triazol-3-il)-tionofoszfát,
O,S-dimetil-foszfor-amido-tioát,
O,S-dimetil-N-acetil-foszforamidotioát,
-hexaklór-ciklohexán,
1,1-di(p-metoxi-fenil)-2,2,2-triklór-etán,
6,7,8,9,10,10-hexaklór-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metanol-2,4,3-benzodioxa-tiepin-3-oxid,
piretrin,
DL-2-allil-3-metil-ciklopentén-2-on-1-il-4-DL-cisz,transz-krizantemát,
5-benzil-furil-3-metil-DL-cisz,transz-krizantemát,
3-fenoxi-benzil-(±)-cisz,transz-2,2-dimetil-3-(2,2-diklór-vinil)-ciklopropán-karboxilát,
α-ciano-3-fenoxi-benzil-(±)-cisz,transz-2,2-dimetil-3-(2,2-diklór-vinil)-ciklopropán-karboxilát,
(S)-α-ciano-3-fenoxi-benzil-cisz(1R,3R)-2,2-dimetil-3-(2,2-dibróm-vinil)-ciklopropán-karboxilát,
3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-etil-DL-cisz,transz-krizantemát,
2-metil-5-(2-propinil)-3-furil-metil-krizantemát,
α-ciano-3-fenoxi-benzil-α-izopropil-4-klór-fenil-acetát.

A következő példákban igazoljuk a találmány szerinti kártevőirtószer biológiai hatását. Összehasonlító szerként a 19 42 993 számú német szövetségi köztársasági nyilvánosságrahozatali iratból ismert O,O-dietil-S-(5-metil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-ditiofoszfátot (A), O,O-dietil-S-(5-etil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-ditiofoszfátot (B) és az O,O-dietil-S-(5-izopropil-1,3,4-oxadiazolil-2-metil)-ditiofoszfátot (C) tartalmazó szert használtuk. A hatóanyagok számozása megfelel az előállítási példák számozásának.

A) példa

Kontakt hatás konyhai csótány (Blatta orientalis) ellen

Egy 1 literes üvegedény alját a vizsgálandó hatóanyagok acetonos oldatával kezeltük. Az oldószer elpárolgása után mindegyik üvegedénybe 5 kifejlett csótányt helyeztünk.

A pusztulási arányt 48 óra múlva határoztuk meg, és következő táblázatban ismertetjük.

Hatóanyag sorszáma	Hatóanyag mennyisége üvegenként, mg	Pusztulási arány%
1.	0,2	100
	0,1	80
3.	0,2	100
	0,1	80
7.	0,1	100
10.	0,1	100
13.	0,1	100
15.	0,05	100
(B) ismert	0,25	100
	0,2	< 80
(C) ismert	0,25	100
	0,2	< 80

B) példa

Kontakt hatás házilégy (Musca domestica) ellen, tartós hatás

Egy Petri-csésze mindkét felét (átmérője 10 cm) egyenletesen beborítottuk a vizsgálandó hatóanyagok 2 ml-nyi acetonos oldatával. Az oldószer elpárolgása után (kb. 30 perc) mindegyik csészébe 10–10 legyet helyeztünk. A pusztulási arányt 4 óra múlva határoztuk meg, és az eredményeket a következő táblázatban ismertetjük.

Hatóanyag sorszáma	Hatóanyag mennyisége csészénként, mg	Pusztulási arány %
1.	0,2	100
3.	0,2	100
5.	0,2	80
7.	0,2	100
8.	0,2	80
10.	0,2	100
11.	0,2	80
13.	0,2	80
(B) ismert	0,2	< 50

C) példa

Tenyésztési kísérlet háziléggyel
(Musca domestica)

100 súlyrész vízből,
10 súlyrész pékélesztőből,
10 súlyrész tejporból és
1 súlyrész agarból

készült 50 g táptalajt melegen alaposan összekeverjük a vizsgálandó hatóanyagot tartalmazó vizes szerrel.

Lehűlés után a talajra körülbelül 0,1 ml légypetét helyezünk, és fejlődésüket 1 hétig figyeljük. A kísérleti hőmérséklet 20 °C.

A kapott eredményeket a következő táblázatban ismertetjük.

Hatóanyag sorszáma	Hatóanyag koncentrációja a táptalajban, ppm	Pusztulási arány %
1.	0,5	100
3.	0,4	kb. 90
4.	1,0	kb. 90
7.	0,5	100
10.	0,5	kb. 90
11.	0,5	100
13.	0,5	100
14.	0,5	kb. 90
15.	0,2	kb. 90
(A) ismert	2,5	< 50
(B) ismert	2,5	< 50
(C) ismert	1,0	< 50

D) példa

Rágó- és kontakt hatás káposztamoly (Plutella maculipennis) hernyói ellen

Fiatal káposzta leveleit 3 másodpercre a vizsgálandó hatóanyag vizes emulziójába mártottuk, majd rövid lecsepegés után Petri-csészében nedves szűrőpapírra helyeztük. Ezután a levélre 10–10 db 4. fejlődési szakaszban levő hernyót telepítettünk. A hatást 48 óra múlva határoztuk meg, és az eredményeket a következő táblázatban ismertetjük.

Hatóanyag sorszáma	Hatóanyag koncentrációja, %	Pusztulási arány %
1.	0,02	100
	0,01	kb. 80
3.	0,02	100
	0,01	kb. 80
4.	0,02	100
	0,01	kb. 80
7.	0,02	100
	0,01	kb. 80
10.	0,002	100
	0,001	kb. 80
13.	0,005	100
	0,004	kb. 80
14.	0,004	100
(A) ismert	0,05	100
	0,02	< 50
(B) ismert	0,025	100
	0,01	50
(C) ismert	0,1	50

E) példa

Szisztémikus hatás Prodenia litura hernyók ellen

8 db, 250 ml-es polisztirol-edénybe 200–200 ml kvarchomokot töltünk. Minden edénybe – körülbelül a homok felszíne alá 1 cm-rel – 5–5 kukoricamagot ültetünk. Ezután 50 ml vízzel megnedvesítjük és megfelelő, átlátszó műanyag tetővel letakarjuk. Nyolc nap múlva a tetőt levesszük és 10 nap múlva végezzük a kezelést. 40–40 ml, vizsgálandó hatóanyagot tartalmazó vizes szert a növényekre öntünk, majd további 1 napig 50 ml száraz kvarchomokkal letakarjuk. A kísérleti állatok nem érintkezhetnek a kezelt talaj felszínével. Mindegyik edénybe műanyag hengert (átmérője 7 cm) állítunk, ezekbe 5–5 db, 3 fejlődési szakaszban levő hernyót helyezünk és a hengert drótháló val befedjük. Négy nap múlva meghatározzuk a pusztulási arányt.

Az eredményeket a következő táblázatban ismertetjük.

Hatóanyag sorszáma	Hatóanyag koncentrációja, %	Pusztulási arány %
1.	0,05	100
3.	0,1	100
4.	0,1	100
7.	0,1	100
10.	0,1	100
11.	0,1	100
15.	0,05	100
(A) ismert	0,1	<50
(B) ismert	0,1	<50
(C) ismert	0,1	<50

F) példa

Kontakt hatás levéltetű (Aphis fabae) ellen, permetezéssel

Levéltetűvel erősen fertőzött babnövényeket (Vicia faba) permetkamrában a vizsgálandó hatóanyagok vizes oldatával csepegősre permeteztünk. A kiértékelést 24 óra múlva végeztük, és az eredményeket a következő táblázatban ismertetjük.

Hatóanyag sorszáma	Hatóanyag koncentrációja, %	Pusztulási arány %
1.	0,01	100
2.	0,01	100
3.	0,005	100
	0,002	kb. 80
5.	0,01	100
	0,005	kb. 80
10.	0,01	100
14.	0,01	100
(C) ismert	0,01	kb. 80

G) példa

Kontakt hatás kullancs (Ornithodorus moubata) ellen

Harmadik fejlődési szakaszban levő kullancs lárvákat használtunk. Az állatokat papírzacskóban 3 másodpercre bemerítettük a vizsgálandó hatóanyag emulziójába. Ezután a zacskókat felfüggesztettük. 48 óra múlva meghatároztuk a pusztulási arányt, és az eredményeket a következő táblázatban ismertetjük.

Hatóanyag sorszáma	Az emulzió hatóanyag koncentrációja, ppm	Pusztulási arány %
4.	5	100
10.	5	100
11.	4	100
13.	10	100
14.	10	100
(A) ismert	25	100
	10	<50
(C) ismert	50	100
	25	<50

H) példa

Gyökér-fonálféreg (Meloidogyne incognita) elleni hatás

A vizsgálatot gyökér-fonálféreggel erősen fertőzött 500–500 g komposzt-földben végeztük. A földet meglocsoltuk 20 ml, a vizsgálandó hatóanyagot tartalmazó szerrel.

Hat-nyolc hét múlva megvizsgáltuk a gyökereken kialakult daganatos elfajulásokat, és a kapott eredményeket a következő táblázatbann ismertetjük.

Hatóanyag sorszáma	Hatóanyag koncentrációja, %	
2.	0,01	nincs elfajulás
7.	0,025	nincs elfajulás
8.	0,02	nincs elfajulás
10	0,025	nincs elfajulás
11.	0,05	nincs elfajulás
13.	0,02	nincs elfajulás
14.	0,05	nincs elfajulás

Szabadalmi igénypontok:

1. Kártevőirtószer elsősorban rovarok, atkák és fonalférgek irtására azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,1–95 súly% mennyiségben (I) általános képletű 1,3,4-oxadiazolil-metil-tiofoszfát-származékot tartalmaz – az (I) általános képletben:

– R^1 és R^2 egymástól függetlenül legfeljebb 6 szénatomos alkilcsoportot, és
– R^3 legfeljebb 6 szénatomos alkil-tio-csoportot, aminocsoportot vagy legfeljebb 5 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó alkil- vagy dialkil-amino-csoportot jelent –

szilárd vagy folyékony hordozóanyaggal – előnyösen ásványi őrleménnyel, aromás szénhidrogénnel, alkohollal – és adott esetben felületaktív adalékkal

– előnyösen anionos vagy nemionos diszpergálóvagy emulgeálószerrel – együtt.

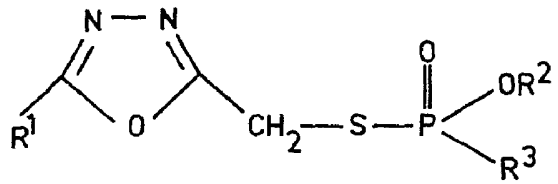
2. Eljárás az (I) általános képletű 1,3,4-oxadiazolil-metil-tiofoszfát-származékok előállítására – R^1, R^2 és R^3 az 1. igénypontban megadott jelentésűek – azzal jellemezve, hogy valamilyen (II) általános képletű 1,3,4-oxadiazolil-metil-halogenidet – ebben a képletben R^1 a fenti jelentésű, és Hal halogénatomot jelent – valamilyen (III) általános képletű tiofoszforsav-származék sójával – ebben a képletben R^2 és R^3 a fenti jelentésű, és Z alkálifémiont, egy egyenérték alkáliföldfémiont vagy – adott esetben alkil-csoporttal szubsztituált – ammóniumiont jelent – adott esetben hígító- vagy oldószer jelenlétében, 0 és 150 °C között reagáltatunk.

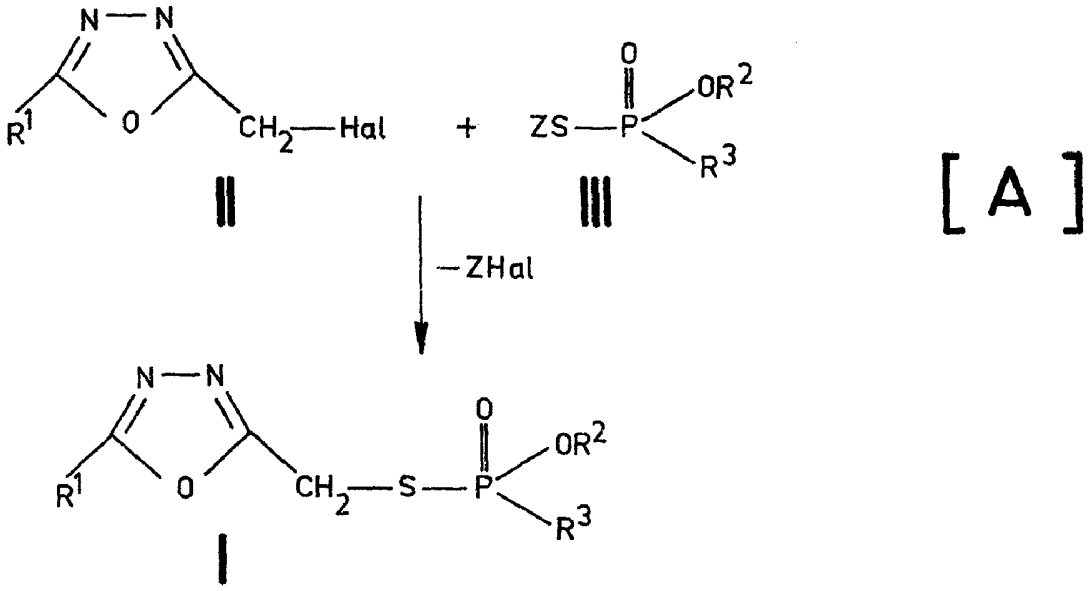
1 rajz

A kiadásért felel: a Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó igazgatója

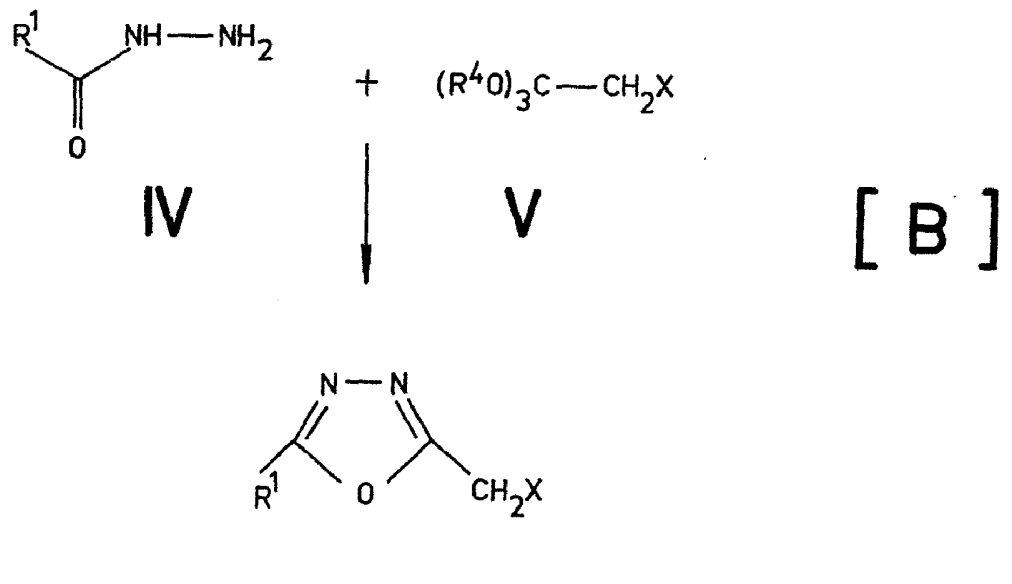
824659 – Zrínyi Nyomda, Budapest

178845
Nemzetközi osztályozás:
A 01 N 9/36, C 07 F 9/65,
C 07 D 271/10





[A]



[B]