



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.03.73 (P. 161133)

Pierwszeństwo: 09.03.72
Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.74

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1977

MKP A01n 9/36

Int. Cl.³ A01N 9/36

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Środek owadobójczy i roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i roztoczobójczy zawierający jako substancję czynną nowe N-(aminometylideno)-imidy estrów kwasów tiolofosforowych oraz znane nośniki.

Wiadomo, że N-acetyloamidy kwasów O,S-dwualkilotiolofosforowych, np. N-acetyloamid kwasu O-metylo- lub O-etylo-S-metylotiolofosforowego mają działanie owadobójcze i roztoczobójcze (niemiecki opis wyłożeniowy nr 2 014 027).

Stwierdzono, że nowe N-(aminometylideno)-imidy estrów kwasów tiolofosforowych o wzorze 1, w którym R i R' oznaczają rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, a R'' oznacza rodnik alkilowy lub alkenylowy zawierające do 6 atomów węgla, rodnik cykloalkilowy o 4—6 atomach węgla lub podstawnik heterocykliczny zawierający atom azotu, mają silne działanie owadobójcze i roztoczobójcze.

Nowe N-(aminometylideno)-imidy estrów kwasów tiolofosforowych o wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję estrów alkilowych kwasu fosforyloiminomrówkowego o wzorze 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, a Alk oznacza niższy rodnik alkilowy, z aminami o wzorze 3, w którym R'' ma wyżej podane znaczenie.

Nowe N-(aminometylideno)-imidy estrów kwasu tiolofosforowego mają nie spodziewanie znacznie lepsze działanie owadobójcze i roztoczobójcze, niż znane N-acetyloamidy kwasów O,S-dwualkilotiolofosforowych o budowie analogicznej i tym sa-

2

mym kierunku działania. Substancje czynne o wzorze 1 wzbogacają zatem stan techniki.

W przypadku stosowania estru etylowego kwasu N-(O,S-dwumetylotiolofosforylo)-iminomrówkowego i izopropyloaminy jako związków wyjściowych, przebieg reakcji przedstawia podany na rysunku schemat.

We wzorze 2 podstawniki R, R' i Alk oznaczają korzystnie proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe o 1—3 atomach węgla, natomiast we wzorze 3 podstawnik R'' oznacza korzystnie prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik alkenylowy o 3—4 atomach węgla, rodnik cykloheksylowy lub pirydynylowy.

Jako związki wyjściowe stosuje się np. niżej podane aminy: metylo-, etylo-, n-propylo-, izopropylo-, n-butylo-, II-rzęd-, III-rzęd- i izobutylo-, alilo-, butenylo-, cykloheksylo-aminę i 2-aminopirydynę.

Stosowane jako związki wyjściowe aminy są znane, natomiast estry alkilowe kwasu fosforyloiminomrówkowego są nowe i można je wytworzyć nowym sposobem z amidów kwasów O,S-dwualkilotiolofosforowych (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 309 266) i estrów alkilowych kwasu ortomrówkowego.

Stosuje się na przykład niżej podane estry alkilowe kwasu fosforyloiminomrówkowego: ester etylowy kwasu N-(O,S-dwumetylo- lub O,S-dwuety-

lo- lub O,S-dwupropylotiofosforylo)- iminomrówkowego.

Reakcję prowadzi się z użyciem lub bez użycia rozpuszczalników węglodnie rozcieńczalników. Praktycznie można stosować wszystkie obojętne ciecze organiczne, zwłaszcza alifatyczne i aromatyczne, ewentualnie chlorowane węglowodory, np. benzen, toluen, ksilen, benzynę, chlorobenzen, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, eteru np. eter etylowy i butylowy, dioksan, następnie ketony, np. aceton, metyloetyloketon, metyloizopropylketon i metyloizobutyloketon, oprócz tego nityle np. acetonitryl i propionitryl.

Temperatura reakcji może wahać się w szerokim zakresie. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 0—100°C, korzystnie 10—25°C.

Reakcję na ogół prowadzi się pod ciśnieniem normalnym. Składniki reakcji łączy się, mieszając, ewentualnie w wymienionym rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku, miesza dalej w podanej temperaturze w ciągu kilku godzin, następnie ewentualnie jeszcze obecne łatwo lotne składniki, takie jak rozpuszczalniki, oddestylowuje się.

Związki o wzorze 1 otrzymuje się przeważnie w postaci bezbarwnych do lekko zabarwionych olejów, które nie destylują bez rozkładu, a które można uwolnić od resztek lotnych składników, a tym samym oczyścić przez tak zwane „poddestylowanie”, to jest dłuższe ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem do umiarkowanie podwyższonej temperatury. Charakteryzuje się je zwłaszcza za pomocą współczynnika załamania światła. W przypadku otrzymania w postaci krystalicznej do ich charakterystyki służy temperatura topnienia.

Jak już podano, nowe N-(aminometylideno)-imidy estrów kwasu tiolofofosforowego działają doskonale na owady i roztocza będące szkodnikami roślin. Działają one dobrze zarówno przeciwko owadom o narządzie gębowym ssącym, jak i gryzącym oraz roztoczom (Acarina), przy czym mają nieznaczną fitotoksyczność.

Do owadów o narządzie gębowym ssącym zwalczanych przez środki według wynalazku należą głównie mszyce (Aphidae), np. mszyca brzoskwinio-ziemniaczana (*Myzus persicae*), mszyce trzmielinowo-burakowe (*Doralis fabae*), mszyca czeremchowo-zbożowa (*Rhopalosiphum padi*), mszyca grochowa (*Macrosiphum pisi*), mszyca ziemniaczana smugowana (*Macrosiphum solanifolii*), mszyca porzeczkowa (*Cryptomyzus korschelti*), mszyca jabłoniowo-babkowa (*Sappaphis mali*), mszyca śliwowo-trzcinowa (*Hyalopteris arundinis*), mszyca wiśniowo-przysłowiowa (*Myzus cerasi*), ponadto zwalczają czerwcowate (*Coccinea*), np. tarczніка oleandrowca (*Aspidiotus hederae*), *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus maritimus*; przylżeńce (Thysanoptera), np. *Hercinotrips femoralis*, pluskwiały, np. pluszczyńca burakowego (*Piesma quadrata*), *Dysdercus intermedius*, pluskwę domową (*Cimex lectularius*), *Rhodnius prolixus*, *Triatoma infestans*, dalej piewiki np. *Euscelis bilobatus* i *Nephotettix bipunctatus*.

Do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środki według wynalazku należą przede wszystkim gąsiennice motyli (Lepidoptera), takich jak tantniś krzyżowiaczek (*Plutella macu-*

lipennis), brudnica nieparka (*Lymantria dispar*), kuprówka-rudnica (*Euproctis chrysorrhoea*), przadka pierścienica (*Malacosoma neustria*), ponadto piętnówka kapustówka (*Mamestra brassicae*), zbożówka rolnica (*Agrotis segetum*), bielinek kapustnik (*Pieris brassicae*), piędzik przedzimek (*Cheimatobia brumata*), zwójka zieloneczka (*Tortrix viridana*), *Laphygma frugiperda*, *Prodenia litura*, dalej namiotnik owocowy (*Hyponomeuta padella*), molik mączny (*Ephestia kuehniella*) i barciak większy (*Galleria mellonella*).

Ponadto do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środki według wynalazku należą chrząszcze (Coleoptera), np. wołek zbożowy (*Sitophilus granarius*, *Calandra granaria*), stonka ziemniaczana (*Leptinotarsa decemlineata*), kałdunia zielonka (*Gastrophysa viridula*), żaczka chrzanówka (*Phaedon cochleariae*), słodyszek rzepakowy (*Meligethes aeneus*), kistnik maliniak (*Byturus tomentosus*), strąkowiec fasolowy (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*), *Dermestes frischii*, skórek zbożowiec (*Trogoderma granarium*), trójczyk gryzący (*Tribolium castaneum*), wołek kukurydziany (*Calandra lub Sitophilus zeamais*), żywiak chlebowiec (*Stegobium paniceum*), mącznik młynarek (*Tenebris molitor*), spichrzal surynamski (*Oryzaephilus surinamensis*), oraz rodzaje żyjące w glebie, np. drutowce (*Agriotes spec.*), chrabaszcz majowe (*Melolontha melolontha*), karaluchy, np. prusak (*Blattella germanica*), przybyszka amerykańska (*Periplaneta americana*), *Leucophaea lub Rhyparobia madeirae*, karaczan wschodni (*Blatta orientalis*), *Blaberus giganteus*, *Blaberus fuscus*, *Henschoutedenia flexivitta*, dalej różnoskrzydłe, np. świerszcz domowy (*Acheta domesticus*), termity, np. *Reticulitermes flavipes* i błonoskrzydłe, np. mrówki, przykładowo hurtnica czarna (*Lasius niger*).

Z dwuskrzydłych zwalczają głównie muchy, np. wywiltynę karłowkę (*Drosophila melanogaster*), owocankę południówkę (*Ceratitis capitata*), muchę domową (*Musca domestica*), muchę pokojową (*Fannia canicularis*), *Phormia aegina*, plujkę rudogłową (*Calliphora erythrocephala*), oraz bolimuszkie kłeparkę (*Stomoxys calcitrans*), dalej długoczułkę, takie jak komary, np. *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* i *Anopheles stephensi*.

Do roztoczy zwalczanych przez środki według wynalazku należą roztocza (Acar), zwłaszcza przędziorkowate (Tetranychidae) np. przędziorek chmielowiec (*Tetranychus telarius*, *Tetranychus althae* lub *Tetranychus urticae*) i przędziorek owocowiec (*Paratetranychus pilosus*, *Panonychus ulmi*), szpecielowate, np. szpeciel porzeczkowy (*Eriophyes ribis*), roztocza różnopazurkowate np. *Hemitarsonemus latus* i roztocz truskawkowy (*Tarsonemus pallidus*) oraz kleszcze np. *Ornithodoros moubata*.

Substancje czynne można przeprowadzić w znaczne koncentraty, takie jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Otrzymuje się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami, skroplonymi gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie stosując substancje powierzeniowo czynne, takie jak emulgatory i/lub dyspersatory.

W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika, można stosować np. rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki można stosować zasadniczo związki aromatyczne, np. ksylen, toluen, benzen lub alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, np. chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, np. cykloheksan lub parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. butanol lub glikol oraz jego estery i estry, ketony, np. aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki o dużej polarności, np. dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę.

Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki lub nośniki stosuje się ciecze, które w normalnej temperaturze i w normalnym ciśnieniu są gazami, np. gazy aerozilotwórcze, takie jak chlorowcowęglowodory np. freon. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, np. kaoliny, tlenki glinu, talk, krede, kwarc, atapulgite, montmorylonit lub ziemię okrzemkową, syntetyczne mączki nieorganiczne, np. kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu, krzemiany. Jako emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, np. estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, estery politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. estery alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe i arylosulfoniany; jako dyspersatory stosuje się np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę.

Koncentraty substancji czynnej mogą zawierać domieszki innych znanych substancji czynnych.

Koncentraty zawierają na ogół 0,1–95% substancji czynnej, korzystnie 0,5–90% substancji czynnej. Substancje czynne można stosować w postaci koncentratów lub przygotowanych z nich preparatów roboczych, takich jak gotowe do użycia roztwory, koncentraty emulsyjne, emulsje, zawiesiny, proszki zwilżalne, pasty, proszki rozpuszczalne, środki do opylania i granulaty.

Środki stosuje się w znany sposób, np. przez opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie mgławicowe, opylanie, rozsiewanie, odymianie, gazowanie, podlewanie, zaprawianie lub inkrustowanie.

Stężenie substancji czynnych w preparatach roboczych może wahać się w szerokich granicach. Na ogół stężenia wynoszą 0,0001–10% korzystnie 0,01–1%.

Substancje czynne można stosować z dobrym wynikiem w sposobie Ultra-Low-Volume (ULV), w którym można stosować zestawy zawierające do 95% substancji czynnej.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają rezultaty.

Przykład I. Testowanie larw Phaeton.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym kon-

centrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się mgławicowo do oroszenia liście kapusty (*Brassica oleracea*) i obsadza larwami żaczki chrząnowki (*Phaeton cochleariae*).

Po podanym czasie ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie larwy zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna larwa nie została zabita.

W tabeli 1 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czasy obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tabela 1
Owady-szkodniki roślin
Testowanie larw Phaeton

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po upływie 3 dni
Związek o wzorze 4 (znany)	0,1 0,01	90 0
Związek o wzorze 5	0,1 0,01	100 50
Związek o wzorze 6	0,1 0,01	100 100
Związek o wzorze 7	0,1 0,01	100 90
Związek o wzorze 8	0,1 0,01	100 100
Związek o wzorze 9	0,1 0,01	100 50

Przykład II. Testowanie *Myzus persicae* (działanie kontaktowe). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się do oroszenia siewki kapusty (*Brassica oleracea*), silnie porażone mszycą brzoskwinio-woziemniaczną (*Myzus persicae*).

Po podanym czasie ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna mszyca nie została zabita.

W tabeli 2 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tabela 2
Owady-szkodniki roślin
Testowanie *Myzus*

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po upływie 1 dnia
Związek o wzorze 4 (znany)	0,01 0,001	20 0
Związek o wzorze 8	0,01 0,001	100 35

Przykład III. Testowanie *Rhopalosiphum* (działanie systemiczne). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, następnie koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem substancji czynnej podlewa się owies (*Avena sativa*), silnie porażony mszycą *Rhopalosiphum padi*, przy czym podlewa się tak, że preparat wnika w glebę bez zwilżania liści. Substancja czynna jest pobierana z gleby przez roślinę i przedostaje się do porażonych liści. Po podanym czasie ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna mszyca nie została zabita.

W tabeli 3 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tabela 3

Owady-szkodniki roślin

Testowanie *Rhopalosiphum* (działanie systemiczne)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po upływie 4 dni
Związek o wzorze 10 (znany)	0,01 0,001	100 0
Związek o wzorze 11	0,01 0,001	100 85
Związek o wzorze 6	0,01 0,001	100 100
Związek o wzorze 8	0,01 0,001	100 80
Związek o wzorze 12	0,01 0,001	100 70

Przykład IV. Testowanie *Tetranychus* (odporny). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się mgławicowo do erosienia siewki fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości 10–30 cm. Siewki fasoli są porażone wszystkimi stadiami rozwojowymi przędziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*).

Po podanym czasie ustala się skuteczność preparatu substancji czynnej licząc martwe zwierzęta. Otrzymany wynik podaje się jako śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie przędziorki zostały zabite, a 0% oznacza, że żaden przędziorek nie został zabity.

W tabeli 4 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tabela 4

Roztocza-szkodniki roślin

Testowanie *Tetranychus* (odporny)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po upływie 2 dni
Związek o wzorze 10 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 4 (znany)	0,1	20
Związek o wzorze 11	0,1	95
Związek o wzorze 13	0,1	98
Związek o wzorze 5	0,1	90
Związek o wzorze 6	0,1	95
Związek o wzorze 7	0,1	95
Związek o wzorze 8	0,1 0,01	99 40

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład V. Do 40 g (0,2 mola) estru etylowego kwasu N-(O,S-dwumetylotiolofofosorylo)-iminomrówkowego rozpuszczonego w 100 ml benzenu, chłodząc, utrzymując temperaturę 10–15°C i mieszając, wkrapla się 14 g (0,2 mola) izopropyluaminy w 50 ml benzenu. Następnie chłodząc miesza się w ciągu 2 godzin, oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość poddestylowuje. Otrzymuje się 35 g (83% wydajności teoretycznej) N-(N'-izopropyluaminometylideno)-imidu kwasu O,S-dwumetylotiolofofosorowego o współczynniku załamania światła $n_D^{24} = 1,5161$.

Analogicznie otrzymuje się następujące związki:

Związek	Właściwości fizyczne Współczynnik załamania światła Temperatura topnienia
Związek o wzorze 8	$n_D^{26} = 1,5129$
Związek o wzorze 11	$n_D^{26} = 1,5341$
Związek o wzorze 9	$n_D^{23} = 1,5336$
Związek o wzorze 7	$n_D^{23} = 1,5141$
Związek o wzorze 13	$n_D^{25} = 1,5322$
Związek o wzorze 5	$n_D^{28} = 1,5167$
Związek o wzorze 12	118 — 122°C

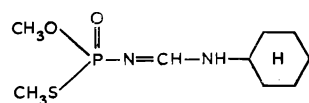
Stosowany jako związek wyjściowy ester etylowy kwasu N-(O,S-dwumetylotiolofofosorylo)-iminomrówkowego wytwarza się w sposób niżej podany: ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin 71 g (0,5 mola) amidu kwasu O,S-dwumetylotiolofofosorowego z 92 g estru etylowego kwasu ortomrówkowego. Następnie oddestylowuje się utworzony alkohol, a pozostałość poddaje destylacji. Otrzymuje się 56 g (57% wydajności teoretycznej) żądanej estru etylowego kwasu N-(O,S-dwumetylotiolofofosorylo)-iminomrówkowego

temperaturze wrzenia $84^{\circ}\text{C}/0,01$ tor i współczynniku załamania światła $n_D^{22} = 1,4892$.

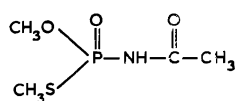
Zastrzeżenie patentowe

Środek owadobójczy i roztoczobójczy, **znamienny** tym, że zawiera jako substancję czynną N-(amino-

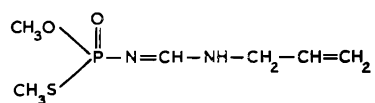
metylideno)-imidy estrów kwasu tiolofosforowego o wzorze 1, w którym R i R' oznaczają rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, a R'' oznacza rodnik alkilowy lub alkenylowy, zawierające do 6 atomów węgla, rodnik cykloalkilowy o 4—6 atomach węgla lub podstawnik heterocykliczny, zawierający atom azotu, oraz znane nośniki.



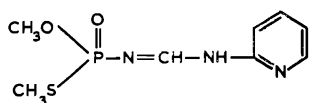
WZÓR 9



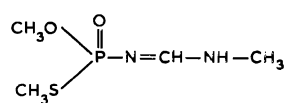
WZÓR 10



WZÓR 11



WZÓR 12



WZÓR 13