

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 60964

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 26.XI.1966 (P 138 531)

Pierwszeństwo: 01. XII.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 20.XI.1970

Kl. 45 1, 9/22

MKP A 01 n, 9/22

UKD 632.951.2:
:547

Właściciel patentu: Agripat S.A., Bazylea (Szwajcaria)

Środek do zwalczania szkodników

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników, zawierający jako substancję czynną co najmniej jedną pochodną 1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy lub alkoksylowy o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksyaloksylową zawierającą łącznie 3—6 atomów węgla, grupę chlorowcoalkoksylową o 2—4 atomach węgla lub rodnik fenylowy, R_2 oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksyalokilową zawierającą łącznie 3—6 atomów węgla lub grupę chlorowcoalkilową o 2—4 atomach węgla, R_3 oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, grupę alkoksyalokilową zawierającą łącznie 3—6 atomów węgla lub grupę alkilotioalkilową zawierającą łącznie 3—6 atomów węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki.

Związki o wzorze 1 mają bardzo dobre właściwości grzybobójcze, owadobójcze, roztoczobójcze, a zwłaszcza nicieniobójcze i nadają się szczególnie do odkażania gleby, to jest do zwalczania wymienionych wyżej szkodników, żyjących w glebie. Poza tym związki te nadają się do zwalczania szkodników zagrażających przechowywanym zapasom oraz szkodnikom niebezpiecznym dla ludzi i zwierząt. Podstawnikami chlorowcowymi w rodnikach alkilowych i alkoksylowych R_1 i R_2 we wzorze 1 są chlorowce takie jak brom i fluor, a zwłaszcza chlor.

Związki o wzorze 1 wytwarza się w ten sposób, że ester kwasów tiokarbazykowych o ogólnym wzo-

2

rze 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 i X mają wyżej podane znaczenie, poddaje się w temperaturze 0—100°C reakcji z fosgenem, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. Jako estry kwasów tiokarbazykowych o wzorze 2 stosuje się estry metylowe, etylowe, n-propylowe, izopropylowe, 2-metoksyetylowe, 2-etoksyetylowe, 2-izopropoksyetylowe, butylowe, amylowe i heksylowe.

Estry kwasów monotiokarbazykowych o wzorze 2 wytwarza się na przykład w ten sposób, że odpowiednio podstawiony hydrazyd 2-fosfinitioilu poddaje się reakcji z ksantogienianem o ogólnym wzorze 3, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie, powodując odszczepienie wodorosiarczku potasowego, albo ze związkiem o ogólnym wzorze 4, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie, powodując odszczepienie kwasu tioglikolowego. Estry kwasów tiokarbazykowych otrzymuje się na przykład bezpośrednio przez reakcję odpowiednio podstawionej 2-fosfinitioilohydrazyny z dwusiarczkiem węgla, wodorotlenkiem potasowym i środkiem alkilującym, korzystnie z halogenkiem alkilowym. Oba te typy estrów można też otrzymać przez reakcję halogenku fosfinitioilu z estrem kwasu tio- lub dwutiokarbazykowego w obecności środka wiążącego kwas.

Związki o wzorze 1, stanowiące substancję czynną w środkach według wynalazku, mają w stanie czystym postać bezbarwnych olejów rozpuszczal-

nych w organicznych rozpuszczalnikach i nierozpuszczalnych w wodzie. Są one nieszkodliwe dla roślin i zwierząt ciepłokrwistych, toteż nadają się dobrze do ochrony roślin i zapasów przed szkodnikami i do zwalczania szkodników niebezpiecznych dla zdrowia ludzi i zwierząt.

W środkach według wynalazku substancja czynna jest zmieszana z odpowiednimi znanymi nośnikami i/lub rozcieńczalnikami, przy czym środki te mogą również zawierać znane substancje czynne o podobnych właściwościach, działające synergicznie, takie jak na przykład ester dwubutyłowy kwasu bursztynowego, tlenek butylopiperyonylu, olej oliwkowy, olej arachidowy itp. Dzięki tym dodat-

kom rozszerza się zakres zastosowania środków według wynalazku, a zwłaszcza polepsza się ich działanie owadobójcze i roztoczobójcze. Działanie owadobójcze tych środków można też zwiększyć przez dodatek znanych związków owadobójczych, takich jak estry i amidy kwasu fosforowego, fosfonowego, tiofosforowego i dwutiofosforowego, estrów kwasu karbaminowego, chlorowcówęglowodorów, związków analogicznych do DDT, piretryn i związków działających synergicznie.

Środki według wynalazku zawierają jako substancję czynną na przykład związki o wzorze 1, w którym znaczenie symboli R_1 , R_2 , R_3 , i X podano w następującej tablicy.

R_1	R_2	R_3	X	Temperatura topnienia lub wrzenia związku w °C
CH_3	C_2H_5	CH_3	O	nie destylujący
CH_3	C_2H_5	CH_3	S	nie destylujący
CH_3O	CH_3	CH_3	O	104–106°/0,005 mm Hg
CH_3O	CH_3	C_2H_5	O	115–117°/0,007 mm Hg
CH_3O	CH_3	$n-C_3H_7$	O	131–132°/0,008 mm Hg
CH_3O	CH_3	$izo-C_3H_7$	O	113–114°/0,005 mm Hg
CH_3O	CH_3	$n-C_4H_9$	O	125°/0,001 mm Hg
CH_3O	CH_3	CH_3	S	140–142°/0,02 mm Hg
CH_3O	CH_3	C_2H_5	S	125°/0,001 mm Hg
CH_3O	CH_3	$n-C_3H_7$	S	125°/0,001 mm Hg
CH_3O	CH_3	$CH_3OC_2H_4$	S	140°/0,005 mm Hg
CH_3O	CH_3	$CH_3OC_2H_4$	O	nie destylujący
CH_3O	CH_3	$C_2H_5OC_2H_4$	S	140°/0,01 mm Hg
CH_3O	CH_3	$izo-C_3H_7OC_2H_4$	O	130°/0,002 mm Hg
CH_3O	CH_3	$CH_3SC_2H_4$	S	
C_2H_5O	C_2H_5	CH_3	S	123–124°/0,02 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	CH_3	O	115–116°/0,03 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	C_2H_5	O	120–122°/0,05 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$n-C_3H_7$	O	128–130°/0,05 mm Hg
C_2H_5	C_2H_5	$izo-C_3H_7$	O	124°/0,04 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$n-C_4H_9$	O	131–132°/0,03 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$izo-C_4H_9$	O	130–131°/0,015 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	II-rzęd. C_4H_9	O	
C_2H_5O	C_2H_5	$n-C_5H_{11}$	O	137–139°/0,003 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$n-C_6H_{13}$	O	156°/0,001 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	C_2H_5	S	133–134°/0,01 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$n-C_3H_7$	S	125°/0,0005 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$izo-C_3H_7$	S	126–127°/0,008 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$CH_3O-C_2H_4$	O	142°/0,015 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$C_2H_5OC_2H_4$	O	140°/0,005 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$izo-C_3H_7OC_2H_4$	O	140–142°/0,2 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$CH_3OC_2H_4$	S	140°/0,005 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$C_2H_5OC_2H_4$	S	140°/0,01 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$izo-C_3H_7OC_2H_4$	S	140°/0,01 mm Hg
C_2H_5O	C_2H_5	$C_2H_5SC_2H_4$	S	
C_2H_5O	C_2H_5	$izo-C_3H_7SC_2H_4$	S	
$izo-C_3H_7O$	$izo-C_3H_7$	CH_3	O	112–116°/0,015 mm Hg
$izo-C_3H_7O$	$izo-C_3H_7$	$izo-C_3H_7$	O	122–124°/0,004 mm Hg
$izo-C_3H_7O$	$izo-C_3H_7$	CH_3	S	50–51°
$izo-C_3H_7O$	$izo-C_3H_7$	$CH_3SC_2H_4$	S	
$CH_3OCH_2CH_2O$	$CH_3OCH_2CH_2$	CH_3	O	nie destylujący
$CH_3OCH_2CH_2O$	$CH_3OCH_2CH_2$	$CH_3SC_2H_4$	S	
$ClCH_2CH_2O$	$ClCH_2CH_2$	CH_3	O	135°/0,005 mm Hg
$ClCH_2CH_2O$	$ClCH_2CH_2$	CH_3	S	nie destylujący
fenyl	C_2H_5	CH_3	S	nie destylujący
fenyl	C_2H_5	$izo-C_3H_7$	S	135°/0,005 mm Hg

Do odkażania gleby i do zwalczania owadów i pajęczaków stosuje się środki według wynalazku w postaci stałej lub ciekłej. Do odkażania gleby nadają się zwłaszcza takie środki, przy których stosowaniu można uzyskać równomierne rozdzielenie substancji czynnej w glebie na głębokość 15–25 cm. Środki te można też wprowadzać do otworów przeznaczonych pod sadzonki i do bruzd siewnych, przy

czym w takich przypadkach żądany skutek osiąga się przy zużyciu mniejszych ilości środków.

Związki o wzorze 1 są trwałe, nie wywierają działania drażniącego na skórę i na błony śluzowe, toteż mogą być stosowane w postaci proszków, produktów granulowanych, zawieszin i roztworów, które miesza się z glebą, posypuje nimi lub opryskuje. Sposób stosowania i postać środka dobiera się za-

leżnie od rodzaju zwalczanych szkodników gleby, od klimatu i od stanu gleby. Ponieważ związki o wzorze 1 nie posiadają trującego działania na rośliny i nie naruszają zdolności do kiełkowania materiału siewnego, przeto mogą być stosowane również w czasie prowadzonej już uprawy roślin.

Do zwalczania owadów i pajęczaków stosuje się substancje czynne o ogólnym wzorze 1 w postaci środków do opylania, do posypywania, produktów granulowanych, środków do rozpraszania, roztworów i aerozoli. Środki te wytwarza się znanymi sposobami przez dokładne mieszanie i zmielenie substancji czynnej z odpowiednimi nośnikami, ewentualnie z dodatkiem obojętnych wobec substancji czynnych środków dyspergujących i rozpuszczalników. Wymienione wyżej zawiesiny otrzymuje się z koncentratów substancji czynnych, takich jak proszki do opylania, pasty lub emulsje, przez rozcieńczenie ich wodą dożądanego stężenia substancji czynnej.

Stężenie substancji czynnej w środkach według wynalazku wynosi 0,01—80%, a korzystnie 10—80% wagowych. Jak wyżej wspomniano, środki takie oprócz substancji czynnych o ogólnym wzorze 1 mogą zawierać jeszcze inne biocydy, jak na przykład inne nematocydy, fungicydy i insektycydy, a także substancje bakterio-bójcze, grzybobójcze, bakterio-bójcze itd.

Przy odkażaniu gleby można do środków w postaci stałej dodawać substancje o dużej rozpuszczalności w wodzie i cytrynianie, substancje nawozowe, substancje wspomagające wzrost roślin albo środki chwastobójcze. Jako rozpuszczalniki stosuje się korzystnie chlorowcopochodne węglowodorów, takie jak na przykład 1,2-dwubromo-3-dwuchloropropen, mieszanina 1,2-dwuchloropropanu i 1,3-dwuchloropropenu, których natychmiastowe działanie nicie-niobójcze uzupełnia korzystnie długotrwałe działanie substancji czynnych o wzorze 1.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek. W przykładach tych, o ile nie podano inaczej, części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Środek do opylania. W celu wytworzenia a) 10% i b) 2% środka do opylania stosuje się następujące substancje:

- a) 10 części 2-etoksy-4-(dwuetoksyfosfinotioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu,
5 części silnie rozdrobnionej krzemionki,
85 części talku.
- b) 2 części 2-metylotio-4-(dwuetoksyfosfinotioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu,
1 część silnie rozdrobnionej krzemionki,
97 części talku.

Substancje czynne miesza się i miele z nośnikami. Otrzymane proszki do opylania nadają się na przykład do zwalczania karaluchów i mrówek domowych, a także do odkażania gleby.

Przykład II. Środek do posypywania. W celu wytworzenia 25% środka do posypywania stosuje się następujące substancje:

- 25 części 2-izopropoksy-4- (dwuetoksyfosfinotioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu,
0,25 części soli wapniowej sulfonianu alkiloazylopolietylenoglikoloalkiloazylo-

50 części ziemi okrzemkowej.

24,75 części siarczanu wapniowego (uwodnionego).

Substancję czynną miesza się dokładnie z emulgatorem i ziemią okrzemkową i następnie dodaje siarczan wapniowy. Otrzymuje się proszek do posypywania, nadający się zwłaszcza do odkażania gleby.

Przykład III. Proszek do opryskiwania. W celu otrzymania a) 50% i b) 10% proszku do opryskiwania stosuje się następujące składniki:

- a) 50 części 2-(2'-metoksyetoksy)-4-(dwuetoksyfosfinotioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu,
5 części kondensatu kwasu naftalenosulfonowego i kwasu benzenosulfonowego z aldehydem mrówkowym,
5 części kredy Champagne,
20 części krzemionki,
15 części kaolinu,
5 części soli sodowej oleoilometylotanzydu.
- b) 10 części 2-metoksy-4- (dwuetoksyfosfinotioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu,
3 części mieszaniny soli sodowych siarczanów nasyconych alkoholi tłuszczowych,
5 części kondensatu kwasu naftalenosulfonowego z aldehydem mrówkowym,
82 części kaolinu.

Substancje czynne miesza się dokładnie w odpowiednim mieszalniku z pozostałymi składnikami i miele w młynie walcowym. Otrzymuje się proszek do opryskiwania, który daje się rozcieńczać wodą, tworząc zawiesinę o dowolnym stężeniu. Tego rodzaju zawiesiny znajdują zastosowanie zarówno do odkażania gleby, jak również do zwalczania żerujących i ssących owadów oraz do zwalczania kleszczy u zwierząt domowych oraz zwierząt użytkowych.

Przykład IV. Koncentrat emulsyjny. W celu otrzymania 25% koncentratu dającego się emulgować miesza się następujące składniki:

- 25 części 2-propoksy-4- (dwuetoksyfosfinotioilo)-1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu,
2,5 części epichlorohydryny,
5 części złożonego emulgatora (soli wapniowej sulfonianu alkiloazylopolietylenoglikoloalkiloazyłu),
67 części ksyleny.

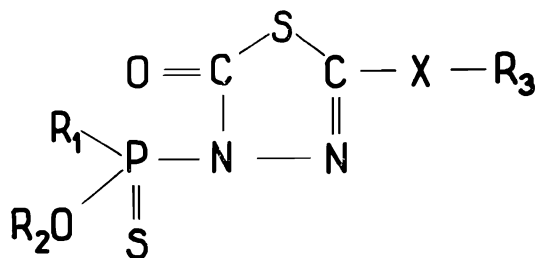
Otrzymany koncentrat można rozcieńczać wodą, otrzymując emulsję o stężeniu odpowiednim do ochrony roślin i zapasów. Emulsje takie nadają się zwłaszcza do zwalczania kleszczy u zwierząt domowych i zwierząt użytkowych.

Zastrzeżenie patentowe

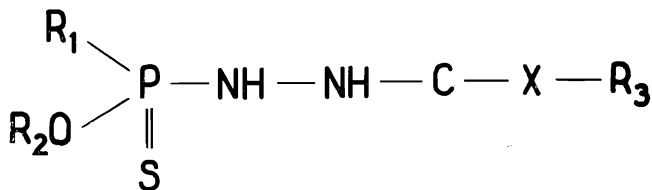
Środek do zwalczania szkodników, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jedną pochodną 1,3,4-tiadiazol-5/4H/-onu o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza rodnik alkilowy lub alkoksylowy q 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylalkoksylową zawierającą 3—6 atomów węgla, grupę chlorowcoalkoksylową o 2—4 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, R₂ oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylalkilową zawierającą łącznie 3—6 atomów węgla lub grupę chlorowcoalkilową o 2—4 atomach węgla, R₃ oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach

węgla, grupę alkoksyalکیلową zawierającą łącznie 3—6 atomów węgla lub grupę alkilotioalkilową zawierającą łącznie 3—6 atomów węgla, a X oznacza

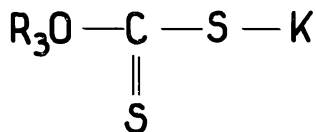
atom tlenu lub siarki, przy czym substancja czynna jest zmieszana ze znanym nośnikiem i/lub rozcieńczalnikiem.



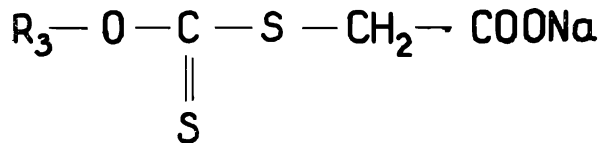
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4