



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.04.75 P. 179785)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1978



Int. Cl.² A01N 9/36

Twórcy wynalazku: Józef Kroczyński, Ryszard Bodalski, Henryk Malinowski, Edmund Bakuniak, Stefan Fulde, Bohdan Śledziński, Jerzy Mikołajczyk, Andrzej Zwierzak

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa (Polska)

Środek szkodnikobójczy

1
Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy, przeznaczony do stosowania w ochronie roślin, wykazujący bardzo wysoką aktywność biologiczną dla owadów i przedziorków.

Stosowane w ochronie roślin środki szkodnikobójcze należące do grupy węglowodorów chlorowanych jak np. 1,1,1-trójkloro-2,2-dwu(p-chlorofenylo)etan charakteryzują się dużą persystencją w środowisku. Wieloletnie stosowanie tych środków doprowadziło również do wytworzenia się ras opornych szkodników. Wprowadzone ostatnio do stosowania związki fosforoorganiczne jak np. fosforan 0,0-dwuetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chlorowinyloowy mają ograniczone zastosowanie ze względu na wysoką toksyczność dla zwierząt wyższych lub małą skuteczność w stosunku do niektórych szkodników jak np. mszyc i przedziorków.

Z opisu patentowego RFN nr 1 197 271 znane są fosforany 0,0-dwualkilo-0- [1-(monochlorofenylo)-2-chlorowco-2-karboksyal kilo]- winylowe jako substancje biologicznie czynne środków owado- i przedziorkobójczych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że enolofosforany zawierające rodnik dwu- lub trójklorofenylowy wykazują 10—100-krotnie lepsze działanie owado- i przedziorkobójcze oraz charakteryzują się niższą toksycznością dla zwierząt wyższych w porównaniu do znanych enolofosforanów zawierających rodnik monochlorofenylowy.

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy

2
bójczy zawierający jako substancję biologicznie czynną fosforan 0,0-dwualkilo-0-[1-(dwu- i trójklorofenylo)-2-chlorowco-2-karboksyal kilo]- winylowy o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym X oznacza atom chlorowca lub wodoru, R — oznacza niższy rodnik alkilowy zawierający 1 do 3 atomów węgla, n — oznacza liczbę całkowitą 2 lub 3.

Związki o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku wytwarza się przez kondensację fosforanów trójkalkilowych z odpowiednimi chlorobenzoilodwuhalogenooctanami alkilowymi w podwyższonej temperaturze i w obecności rozpuszczalników organicznych. Fosforany 0,0-dwualkilo-0-[1-(dwu- i trójklorofenylo)-2-chlorowco-2-karboalkoksy] - winylowe o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku są substancjami ciekłymi o znacznej lepkości. Rozpuszczają się bardzo dobrze w większości rozpuszczalników organicznych np. w benzenie, chloroformie, acetonie, czterochlorku węgla, acetonitrylu, octanie etylu. Trudniej rozpuszczają się w węglowodorach alifatycznych, np. w ligroinie. Nie rozpuszczają się w wodzie. Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku posiadają następujące własności fizyczne (podano kolejno: nazwę chemiczną, współczynnik załamania światła

$$n \frac{t}{D}$$

1) Fosforan 0,0-dwuetylo-0- [1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-karbometoksy]-winylowy: 1,5383²⁶

3

2) Fosforan 0,0-dwuetylo-0- [1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-karbometoksy]-winylowy: 1,5233²⁶

3) Fosforan 0,0-dwumetylo-0- [1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-karbometoksy]-winylowy: 1,5502²⁰

4) Fosforan 0,0-dwuetylo-0- [1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-karbometoksy]-winylowy: 1,5329²⁰

5) Fosforan 0,0-dwumetylo-0- [1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-karbometoksy]-winylowy: 1,5395²⁴

6) Fosforan 0,0-dwuetylo-0- [1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-karbometoksy]-winylowy: 1,5275²⁴

7) Fosforan 0,0-dwumetylo-0- [1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-karbometoksy]-winylowy: 1,5488²⁴

8) Fosforan 0,0-dwuetylo-0- [1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-karbometoksy]-winylowy: 1,5332²⁴

9) Fosforan 0,0-dwuetylo-0- [1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-bromo-2-karboetoksy]-winylowy: 1,5295²⁰

10) Fosforan 0,0-dwuetylo-0- [1-(2,5-dwuchlorofenylo)-2-chloro-2-karboetoksy]-winylowy: 1,5234¹⁷

11) Fosforan 0,0-dwumetylo-0- [1-(2,4,6-trójklorofenylo)-2-chloro-2-karbometoksy]-winylowy: 1,5535²⁰

12) Fosforan 0,0-dwumetylo-0- [1-(2,4,6-trójklorofenylo)-2-bromo-2-karbometoksy]-winylowy: 1,5560²⁰

Działanie szkodnikobójcze związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku ilustrują podane niżej przykłady od I do V. Toksyczność dla zwierząt wyższych ilustruje przykład VI.

Przykład I. Działanie muchobójcze. 4-dniowe samice muchy domowej traktowano różnymi dawkami insektycydów rozpuszczonych w acetonie z zastosowaniem metody indywidualnego dawkowania (topical). Wyniki odczytywano po 24 godzinach i określano dawkę insektycydu wywołującego 90% śmiertelności much.

Substancja aktywna środka	Dawka w mikrogramach/ muchę wywołująca min. 90% śmiertelności
związek 1	0,25
związek 5	0,25
związek 6	0,25
związek 9	0,25
związek 11	0,25
fosforan 0,0-dwuetylo- -0-[1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro]winylo- wy (znany)	0,25

Przykład II. Działanie karaczanobójcze. Właściwości karaczanobójcze określano na 21-dniowych nimfach karaczana wschodniego według metody podanej w przykładzie I.

Substancja aktywna środka	Dawka w mikrogramach/ nimfę wywołująca min. 90% śmiertelności
związek 1	0,5
związek 5	0,5
związek 7	0,5
związek 11	0,5
fosforan 0,0-dwuetylo- -0-[1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro]winylo- wy (znany)	0,5

4

Przykład III. Działanie stonkobójcze. Właściwości stonkobójcze określano na 14-dniowych chrząszczach stonki ziemniaczanej według metody podanej w przykładach I i II.

5

Substancja aktywna środka	Dawka w mikrogramach/ chrząszcza wywołująca min. 90% śmiertelności
związek 10	10
związek 8	5
związek 6	5
związek 1	10
związek 2	5
związek 3	10
związek 4	5
fosforan 0,0-dwuetylo- -0-[1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chloro]winylo- wy (znany)	5

20

Przykład IV. Działanie mszycobójcze. Właściwości mszycobójcze określano metodą zanurzania liści bobiku w emulsjach acetonowo-wodnych środka według wynalazku. Na potraktowane liście наносono nimfy mszycy grochowej. Wyniki odczytywano po 24 godzinach i określano stężenie wywołujące 90% śmiertelności.

25

Substancja aktywna środka	Stężenie w % wywołujące min. 90% śmiertelności
związek 5	0,001
związek 7	0,001
związek 11	0,01
związek 12	0,01
fosforan 0,0-dwuetylo- -0-[1-(4-chlorofenylo)- -2-chloro-2-karbome- toksy] winylowy (znany)	0,1
fosforan 0,0-dwumetylo -0-[1-(4-chlorofenylo)- -2-chloro-2-karboeto- ksy]-winylowy (znany)	0,1

30

35

40

45

50

Przykład V. Działanie przedziorkobójcze. Właściwości przedziorkobójcze określano metodą zanurzania liści fasoli w emulsjach acetonowo-wodnych środka. Na potraktowane liście наносono dojrzałe osobniki przedziorka chmielowca. Wyniki odczytywano po 48 godzinach określając stężenie wywołujące 90% śmiertelności.

Substancja aktywna środka	Stężenie w % wywołujące min. 90% śmiertelności
związek 5	0,001
związek 7	0,001
związek 11	0,01
związek 12	0,01
fosforan 0,0-dwuetylo- -0-[1-(4-chlorofenylo)- -2-chloro-2-karbome- toksy]-winylowy (znany)	0,1
fosforan 0,0-dwumetylo -0-[1-(4-chlorofenylo)- -2-chloro-2-karboeto- ksy]-winylowy (znany)	0,1

65

Przykład VI. Toksyczność dla zwierząt wyższych. Szczurom białym rasy Vistar podawano sondę dożołądkowo różne dawki badanych substancji w oleju. Obserwacje zwierząt prowadzono przez 7 dni.

Badany związek	Klasa toksyczności	U w a g i
związek 5	II	LD ₅₀ : 50-150mg/kg
związek 6	II	LD ₅₀ : 50-150mg/kg
fosforan 0,0-dwuetylo- -0-[1-(2,4-dwuchlorofe- nylo)-2-chloro]-winylo- wy (znany)	I	LD ₅₀ :14,5-15,5mg/kg
fosforan 0,0-dwumetylo -0-[1-(4-chlorofenylo)- -2-chloro-2-karboeto- ksy]-winylowy (znany)	I	LD ₅₀ : poniżej 50mg/kg

Substancja czynna środka według wynalazku charakteryzuje się niższą toksycznością dla zwierząt

Formy użytkowe środka według wynalazku, poza substancjami biologicznie czynnymi zawierają znane dodatki ułatwiające wykorzystanie ich w postaci preparatów, takie jak rozpuszczalniki, nośniki, emulgatory, środki zwilżające, dyspersgujące, stabilizujące, lub środki polepszające przyczepność.

Środek szkodnikobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję biologicznie aktywną zawiera fosforan 0,0-dwualkilo-0-[1-(dwu- i trójchlorofenylo)-2-chlorowco -2- karboksyal kilo] - winylowy o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym X oznacza atom chlorowca lub wodoru, R oznacza niższy rodnik alkilowy zawierający od 1 do 3 atomów węgla, n oznacza liczbę całkowitą 2 lub 3.

