



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.07.75 (P. 181 834)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1979

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² A01N 9/22

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt n/Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Środek owadobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy zawierający jako substancję czynną związki o ogólnym wzorze 1.

We wzorze 1 jeden z podstawników R_1 albo R_3 oznacza grupę o wzorze 2, a pozostały oznacza wodór, $/C_1-C_3/-$ alkil, trójfluorometyl, grupę $/C_1-C_3/-$ alkoksylową, $/C_1-C_4/-$ alkoksykarbonyl, dwu- $/C_1-C_4/-$ alkilokarbonyl, fenyl, fenylo- $/C_1-C_3/-$ alkil, $/C_5-C_6/-$ cykloalkil albo chlorowiec, R_2 oznacza wodór, $/C_1-C_6/-$ alkil, grupę $/C_1-C_3/-$ alkoksylową, $/C_5-C_6/-$ cykloalkil, fenylo- $/C_1-C_3/-$ alkil, $/C_1-C_3/-$ alkilokarbonyl, $/C_1-C_6/-$ alkoksykarbonyl, benzoil, chlorowiec, grupę nitrową, dwu- $/C_1-C_3/-$ alkilokarbonyl, grupę $/C_1-C_4/-$ alkilokarbonyloaminową albo cyjanową, R_1 i R_2 razem oznaczają $/C_3-C_5/-$ alkilen albo rodnik o wzorze $-CH=CH-CH=CH-$, R_4 i R_5 oznaczają wodór, $/C_1-C_4/-$ alkil, R_4 i R_5 razem oznaczają $/C_3-C_5/-$ alkilen albo rodnik o wzorze $-CH=CH-CH=CH-$, przy czym rodniki te mogą być przedstawione przez chlorowiec, $/C_1-C_4/-$ alkil, grupę $/C_1-C_3/-$ alkoksylową, chlorowco- $/C_1-C_2/-$ alkoksylową, CF_3 , fenoksyłową, jak również R_6 i R_7 oznaczają grupę CH_3 .

Korzystnie jeden z rodników R_1 i R_3 oznacza dwumetyloaminokarbonyl a drugi metyl albo wodór, R_2 oznacza korzystnie wodór, acetyl, $/C_1-C_2/-$ alkoksykarbonyl albo cyjan. R_4 i R_5 razem oznaczają przede wszystkim tetrametylen albo $-CH=CH-CH=CH-$, które korzystnie albo są niepodstawione albo podstawione przez fluor, chlor, $/C_1-$

2

$-C_4/-$ alkil, grupę $/C_1-C_3/-$ alkoksylową albo CF_3 .

Związki o wzorze 1 można wytwarzać w ten sposób, że związki o wzorze 3 poddaje się utlenianiu w znany sposób.

Przykłady odpowiednich środków utleniających obok nadtlenu wodoru stanowią kwasy nadtlenowe, np. kwas nadtlenomrówkowy, kwas nadoctowy, chlorowcowane kwasy nadoctowe jak kwas trójfluoronaductowy, kwas nadpropionowy, kwas nadmlekowy, kwas mononadmaleinowy, kwas mononadbutyrynowy, kwas nadbenzoesowy, podstawione kwasy nadbenzoesowe jak kwas 3-chloronadbenzoesowy, kwas mononadftalowy, kwas dwunadftalowy, kwas nadkamforowy albo ich mieszaniny. Wśród tych nadtlenuków szczególnie korzystne są kwas nadtlenomrówkowy, naductowy, mononadmaleinowy, kwas nadbenzoesowy, kwas mononadftalowy, kwas 3-chloronadbenzoesowy i nadtlenek wodoru.

Wymienione kwasy nadtlenowe, jeśli są dostępne, można stosować same, można jednakże wytwarzać je również „in situ”, na przykład przez reakcję nadmiaru stanowiących ich podstawę kwasów karboksylowych albo ich bezwodników z nadtlenukiem wodoru. Nadmiar kwasów karboksylowych lub bezwodników służy przy tym jednocześnie jako rozpuszczalnik.

Jako rozpuszczalniki dla nadtlenu wodoru albo kwasów nadtlenowych można ponadto stosować rozpuszczalniki, które w warunkach reakcji są

obojętne na przykład wodę, eter, benzen albo chlorowcowane węglowodory jak chloroform, dwuchloroetan i chlorobenzen. Środek utleniający stosuje się na ogół w ilości od jednego do kilku równoważników molowych, w odniesieniu do związku wyjściowego o wzorze 3, można jednak stosować bez szkody również większe ilości środka utleniającego. Reakcja przebiega łatwo w temperaturze od -50°C do 150°C . Na ogół reakcję przeprowadza się w temperaturze pokojowej albo stosując chłodzenie.

Substancje wyjściowe o wzorze 3 otrzymuje się na przykład przez reakcję odpowiednio podstawionych 2- albo 4-hydroksy-pirydyn albo -chinolin z odpowiednimi halogenkami karbomoiłu albo fosgenem albo estrem kwasu chloromrówkowego i następną dalszą reakcją z odpowiednią drugorzędową aminą.

Produkty otrzymane mają znacznie wyższe temperatury topnienia niż związki wyjściowe o wzorze 3 i można je dlatego łatwo od nich oddzielić, na przykład przez przekrystalizowanie.

Związki o wzorze 1 odznaczają się dobrym selektywnym działaniem owadobójczym w szczególności przeciwko mszycom i doskonałymi właściwościami systemicznymi. Działają one zarówno przy pobieraniu przez zieloną część rośliny jak również przy pobieraniu przez system korzeniowy. Można dlatego również zwalczać pewnie żyjące w ukryciu rodzaje mszyc wewnątrz części roślin. Za pomocą tych związków zwalcza się również pewne rodzaje mszyc odporne na działanie estrów fosforowych.

Przykłady mszyc.

Przykłady mszyc, które można skutecznie zwalczać za pomocą związków o wzorze 1, stanowią *Brevicoryne brassicae* /mszyca kapuściana/, *Myzaphis rosarium*, *Aphis schneideri*, *Eriosoma lanigerum* /bawełnica korówka/, *Pemphigus spec.* oraz *Myzodes persicae*. Organizmy pożyteczne z grupy chrząszczy, jak np. biedronkowate, łuskoskrzydłe motyle, prostoskrzydłe, dwuskrzydłe, błonówki, jak np. gąsieniczniki i roztocze nie zostają natomiast zniszczone również po zaaplikowaniu wysokich stężeń substancji czynnej. Podobnie działanie tych związków na organizmy wodne jest niewielkie. Dopiero w wysokim stężeniu związki wykazują w wodzie działanie na ryby.

Środki, które zawierają te związki, mogą być zastosowane w rozmaity sposób. Traktowanie może być skierowane na liście i/albo ich zaatakowane części albo z drugiej strony na glebę otaczającą roślinę.

Środki, które zawierają te związki, mogą występować jako preparaty do opylania, pudry albo granulaty, w których substancja czynna jest zmieszana ze stałymi rozcieńczalnikami albo nośnikami jak np. substancjami obojętnymi w postaci pudru albo granulatu. Zawartość związków w tych środkach wynosi na ogół 3—75%. Odpowiednie rozcieńczalniki albo nośniki stanowią np. kaolin, bentonit, ziemia okrzemkowa, dolomit, węglan wapnia, talk, sproszkowana magnezja /kreda/, ziemia foleńska, gips, palit diatomitowy, glina. Środki te można stosować również w postaci proszków zwilżal-

nych, które dodatkowo prócz substancji czynnej zawierają środki zwilżające i/albo dyspergujące i oprócz tego ewentualnie jeszcze wypełniacze i/albo emulgatory.

Środki te mogą również występować w postaci koncentratów emulsyjnych do roztworów do opryskiwania, które normalnie zawierają substancję czynną w obecności jednego lub kilku środków zwilżających, pomocniczych środków dyspergujących albo emulgatorów. Można również stosować rozpuszczalniki organiczne, aby otrzymać preparaty ciekłe.

Środki zwilżające, dyspergujące i pomocnicze środki emulgujące mogą mieć charakter kationowy, anionowy lub także niejonowy.

Związki o wzorze 1 mogą również stanowić aktywny składnik środków do odymiania.

W tablicy I przedstawiono przykłady związków o wzorze 1.

Tablica I

Przykład	Wzór związku	Temperatura topnienia /rozpuszczalnik/
1	wzór 4	189—190°C
2	wzór 5	152°C
3	wzór 6	197—198°C
4	wzór 7	172—173°C
5	wzór 8	121—122°C
6	wzór 9	141—142°C
7	wzór 10	
8	wzór 11	164—166°C
9	wzór 12	165—167°C
10	wzór 13	168°C
11	wzór 14	165°C
12	wzór 15	/n-heksan/benzen/ 130—131°C
13	wzór 16	/n-heksan/benzen/ 123—124°C
14	wzór 17	140—150°C
15	wzór 18	115—122°C
16	wzór 19	80—84°C
17	wzór 20	195°C
		/rozkład/

Przykłady preparatów.

Przykład I. Łatwo dyspergujący w wodzie proszek zwilżalny otrzymuje się poddając zmieszaniu:

12 części wagowych 1-tlenku 2-metylo-4-/dwumetyloaminokarboksyloksy/-chinoliny jako substancję czynną zmieloną z 3 częściami wagowymi krzemianu Ca—Mg—Al i zmieszaną z dalszymi 45 częściami wagowych przedmieszki, składającej się z 10 g paku celulozowego /ligninosulfonian potasu/, 49 części wagowych krzemionki /kwarc+kaolinit/, 8 części wagowych koloidalnego kwasu krzemowego, 7 części wagowych tlenku polipropylenu i koloidalnego kwasu krzemowego w stosunku 1:1, 1 części wagowej oleilometylotaurydu sodu.

Przykład II. Koncentrat dający się emulgować składa się z: 1,5 części wagowej 1-tlenku 2-metylo-4-dwumetylo-aminokarbonyloksy-5,6,7,8-czterowodorochinoliny, 6,5 części wagowych cyklo-

5

heksanu jako rozpuszczalnika i 2,0 części wagowych etoksylovanego nonylofenolu jako emulgatora.

Przykłady biologiczne.

Przykład III. Stabilne populacje czarnej mszycy fasolowej */Doralis fabae/*, które znajdowały się na zadoniczkowanym bobie */Vicia faba/*, opryskano wodnym rozcieńczonym koncentratem emulsyjnym substancji czynnej o wzorze 5 w malejących stężeniach do stadium orosienia.

Po upływie 3 dni określono procenty śmiertelności przez wyliczenie żyjących lub martwych zwierząt. Wynik podano w tablicy II w porównaniu z dwoma związkami o podobnej budowie lub

Tablica II

Wzór związku	% wagowych substancji czynnej w cieczy do opryskiwania	% śmiertelności
wzór 4	0,000375	100
	0,000375	95
wzór 5	0,0000375	100
	0,00019	75
wzór 6	0,003	100
	0,0015	98
	0,00075	70
wzór 7	0,2	95
	0,1	87
	0,05	85
wzór 8	0,000375	100
	0,00019	97
	0,00009	90
wzór 9	0,2	60
wzór 11	0,0125	100
	0,006	90
wzór 13	0,2	95
wzór 14	0,000375	100
	0,00019	9
	0,000095	80
wzór 15	0,025	100
	0,0125	97
	0,006	70
wzór 16	0,000375	99
	0,00019	94
wzór 17	0,2	40
wzór 19	0,003	99
	0,0015	85
wzór 20	0,025	100
	0,0125	85
wzór 21	0,006	100
	0,003	98
	0,0015	60
	0,0006	20
izolan, wzór 22	0,005	100
	0,0025	96
	0,0012	60
	0,0006	20

6

o porównywalnym stopniu działania. Substancje czynne o wzorach 4,5,6,7,11,13—20 zachowują się pod względem ich działania praktycznie jednako-wo.

5 Przykład IV. Bale korzeniowe zadoniczkowanego bobu, które są zainfekowane populacją czarnej mszycy fasolowej */Doralis fabae/*, osłania się folią i do środka bali korzeni wprowadza się lejek szklany.

10 Następnie substancję czynną o wzorze 5 w szeregu malejących stężeń wodnego rozcieńczonego koncentratu emulsyjnego rozdziela się równomiernie za pomocą lejka w obszarze korzeni roślin doświadczalnych. Po upływie 8 dni określa się procenty śmiertelności przez wyliczenie martwych i żyjących mszyc na roślinie.

Tablica III

Wzór związku	mg substancji czynnej na bal korzeni	% śmiertelności
wzór 4	0,125	99
	0,06	95
	0,03	92
wzór 5	0,025	100
	0,125	92
wzór 6	0,125	100
	0,06	95
	0,03	85
wzór 8	0,06	98
	0,03	85
	0,015	60
wzór 11	1	100
	0,5	90
wzór 14	0,03	100
	0,015	85
wzór 15	2	100
	1	95
wzór 16	0,06	100
	0,03	98
wzór 19	0,5	100
	0,25	92
wzór 20	2	98
	1	80

Dalsze substancje czynne wymienione w przykładzie III wykazują praktycznie to samo działanie.

55 Przykład V. Można również skutecznie zwalczać trudne do zwalczania gatunki mszyc /jak np. *Myzodes persicae/* za pomocą wymienionych preparatów. Populacja *Myzodes persicae* na zadoniczkowanych roślinach papryki */Capsicum annuum/* opryskuje się wodnym rozcieńczonym koncentratem emulsyjnym substancji czynnej o wzorze 5 w malejących stężeniach do stadium orosienia.

Po upływie 3 dni określono procenty śmiertelności przez wyliczenie żyjących i martwych zwierząt.

Tablica IV

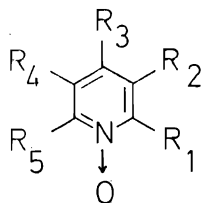
% substancji czynnej w cieczy do opryskiwania	0,003	0,0015	0,00075	0,000375
% śmiertelności	100	100	92	50

Pozostałe wymienione związki zachowują się pod względem ich działania praktycznie jednakowo.

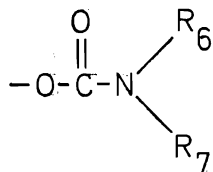
Zastrzeżenie patentowe

Środek owadobójczy zawierający substancję czynną i znane substancje polepszające przyczepność i dodatkowe, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera związki o wzorze 1, w którym jeden z rodników R_1 albo R_5 oznacza grupę o wzo-

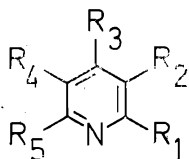
rze 2, a drugi oznacza: wodór, $/C_1-C_3/-$ alkil, trójfluorometyl, grupę $/C_1-C_4/-$ alkoksyloową, $/C_1-C_4/-$ alkoksykarbonyl, dwu- $/C_1-C_4/-$ alkiloaminokarbonyl, fenyl, fenilo- $/C_1-C_3/-$ alkil, $/C_5-C_6/-$ cykloalkil albo chlorowiec, R_2 oznacza wodór, $/C_1-C_6/-$ alkil, grupę $/C_1-C_3/-$ alkoksyloową, $/C_5-C_6/-$ cykloalkil, fenilo- $/C_1-C_3/-$ alkil, $/C_1-C_3/-$ alkilokarbonyl, $/C_1-C_6/-$ alkoksykarbonyl, benzoił, chlorowiec, grupę nitrową, dwu- $/C_1-C_3/-$ alkiloaminokarbonyl, grupę $/C_1-C_4/-$ alkilokarbonyloaminową albo cyjanową, R_1 i R_2 razem oznaczają $/C_3-C_5/-$ alkilen albo rodnik o wzorze $-CH=CH-CH=CH-$, R_4 i R_5 oznaczają: wodór, $/C_1-C_4/-$ alkil, R_4 i R_5 razem oznaczają $/C_3-C_5/-$ alkilen albo rodnik o wzorze $-CH=CH-$, przy czym rodniki te mogą być podstawione przez chlorowiec, $/C_1-C_4/-$ alkil, grupę $/C_1-C_3/-$ alkoksyloową, chlorowco- $/C_1-C_2/-$ alkoksyloową, CF_3 , fenoksyloową oraz R_6 i R_7 oznaczają grupę CH_3 .



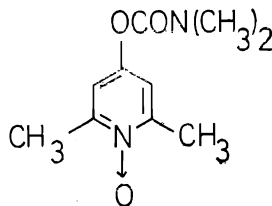
WZÓR 1



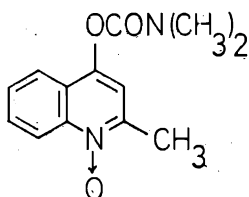
WZÓR 2



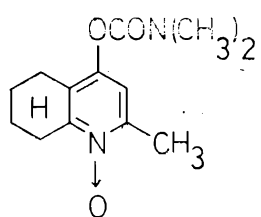
WZÓR 3



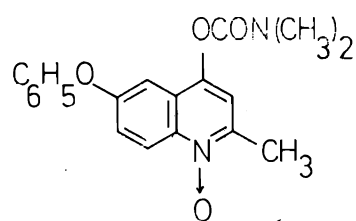
WZÓR 4



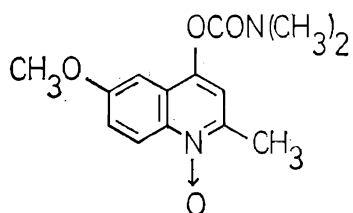
WZÓR 5



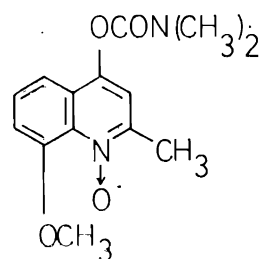
WZOR 6.



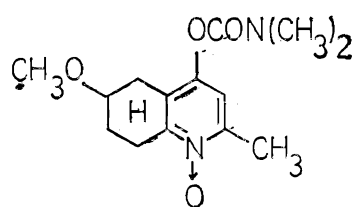
WZOR 9



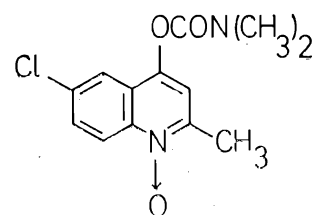
WZOR 7



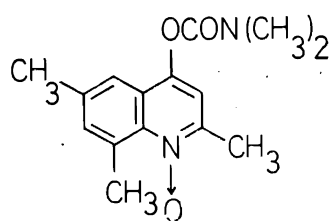
WZOR 10



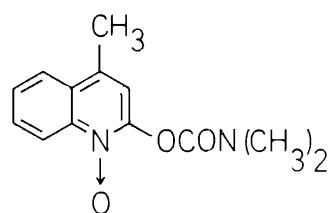
WZOR 8



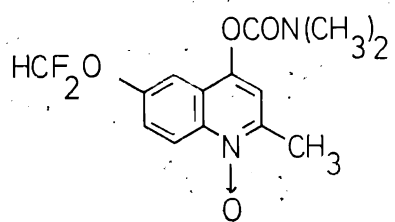
WZOR 11



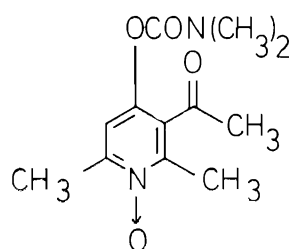
WZOR 12



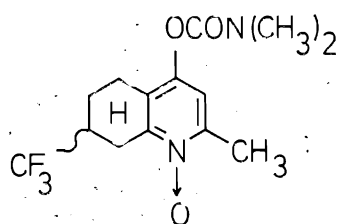
WZOR 15



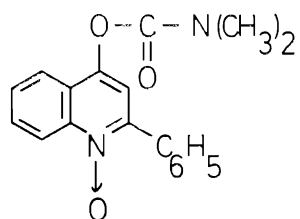
WZOR 13



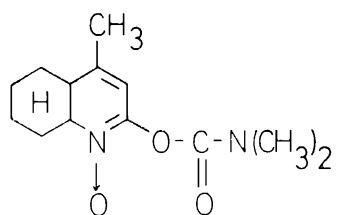
WZOR 16



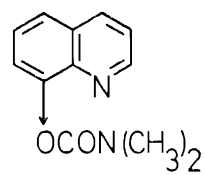
WZOR 14



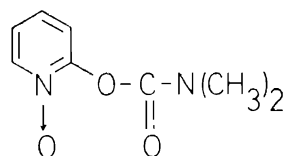
WZOR 17



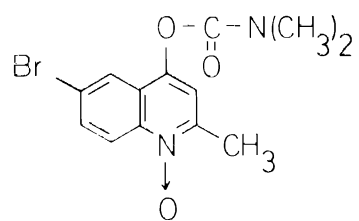
WZOR 18



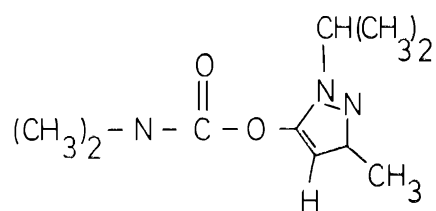
WZOR 21



WZOR 19



WZOR 20



WZOR 22