



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203174

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 04 10 77
(21) (PV 6403-77)

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 47/24
C 07 C 145/00

(72)

Autor vynálezu

D'SILVA, THEMISTOCLES DAMASCENO JOAQUIM,
SOUTH CHARLESTON (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

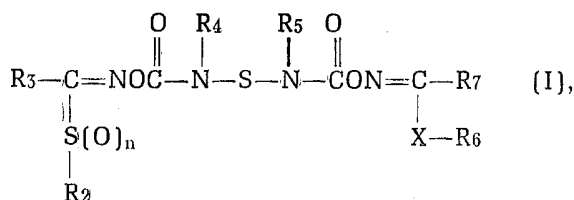
UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK (Sp. st. a.)

(54) Insekticidní, nematocidní a akaricidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález se týká insekticidního, akaricidního a nematocidního prostředku, obsahujícího vhodný nosič a insekticidně, akaricidně nebo nematocidně účinné množství sloučeniny podle vynálezu, a způsobu výroby účinných látek.

Předmětem vynálezu je insekticidní, akaricidní a nematocidní prostředek obsahující sloučeniny obecného vzorce I,



kde

n je 1 nebo 2

X je síra, sulfinyl nebo sulfonyl,

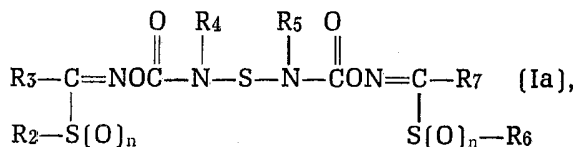
R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ a R₇ jsou jednotlivě alkyly s 1 až 8 atomy uhlíku.

Sloučeniny podle vynálezu se vyznačují tím, že mají podstatně sníženou toxicitu pro savce a fytotoxicitu ve srovnání se známými pesticidně účinnými sloučeninami se srovnatelným spektrem insekticidní, akaricidní a nematocidní aktivity.

2

Výhodné z hlediska vysokého pesticidního účinku jsou ty sloučeniny podle vynálezu, kde R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ a R₇ substituenty obsahují jednotlivě 1 až 5 atomů uhlíku. Zejména výhodnými sloučeninami jsou ty, kde R₃, R₄, R₅ a R₇ jsou methyly.

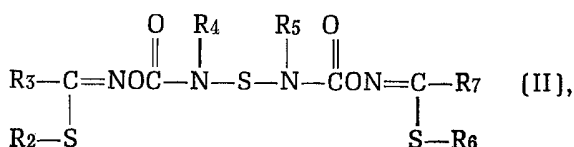
Předmětem vynálezu je také způsob přípravy aktivních složek insekticidního, nematocidního a akaricidního prostředku, sloučenin obecného vzorce Ia,



kde

n je 1 nebo 2,

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ a R₇ jsou jednotlivě alkyly s 1 až 8 atomy uhlíku, který se vyznačuje tím, že se oxidační sloučenina obecného vzorce II,



kde R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ a R₇ mají výše uvedený význam, kyselinou peroctovou nebo jinou organickou perkyselinou.

Reakce spočívá v selektivní oxidaci bis-alkylthiosloučeniny oxidačním činidlem, jako je například peroctová kyselina nebo jiná perkarboxylová kyselina. Reakce se provádí tak, že se spolu smísí ekvivalentní množství reakčních složek v inertním rozpouštědle. Příklady inertních rozpouštědel použitelných při postupu podle vynálezu jsou benzen, toluen, methylenchlorid, ethylacetát.

Reakční teploty nejsou rozhodující a mohou se pohybovat v širokém rozmezí závislejícím na reaktivitě a termální stabilitě reakčních složek. Výhodnými reakčními teplotami jsou teploty od -30 °C do teploty místnosti.

Následující příklady vynález bližším způsobem objasňují.

Příprava 1-methyl-N-[N'-(1-methylsulfinylethylidiniminoxykarbonyl)-N''-methylaminosulfenyl]-N'-methylkarbamoyloxy]-sulfinylnacetamidátu

K roztoku 5,0 gramů (0,014 mol) S-methyl-N-[N'-(1-methylthioethylidiniminoxykarbonyl)-N''-methylaminosulfenyl]-N'-methylkarbamoyloxy]thioacetamidátu v 75 ml ethylacetátu se přidá 12,46 g 25,6% roztoku kyseliny peroctové v ethylacetátu. Po 16 hodinách míchání při teplotě místnosti se pevný podíl odfiltruje a získá se 7,0 g produktu bodu tání 131 až 134 °C.

Pro C₁₀H₁₈N₄O₆S₃

vypočteno: C 31,08, H 4,69, N 14,50;
nalezeno: C 31,35, H 4,54, N 13,94.

Vybrané druhy nových sloučenin byly testovány na jejich pesticidní účinek proti roztočům a některým druhům hmyzu včetně mšic, housenek, brouků a much.

Suspenze testovaných sloučenin se připraví rozpuštěním jednoho gramu sloučeniny v 50 ml acetonu, ve kterém bylo rozpuštěno 0,1 g (10 % hmotnostních sloučeniny) alkylfenoxypolyethoxyethanolu jako emulgačního nebo dispergačního činidla. Vzniklý roztok se smísí v 150 ml vody tak, že se získá 200 ml suspenze, obsahující sloučeninu v jemně rozptýlené formě. Takto připravený zásobní roztok obsahuje 0,5 % hmotnostních testované sloučeniny. Testovaná koncentrace v ppm používaná při testech popsaných níže se získá příslušným zředěním základní suspenze ve vodě. Postup použitý při provádění testů je následující:

Mšice fazolová, test postřiku na list

Dospělci a nymfy mšice fazolové (*Aphis fabae* Scop.), pěstované na zakrnělých řechách v květináčích při teplotě 18 až 21 °C a relativní vlhkosti 50 až 70 %, byli použiti

jako testovaný hmyz. Pro testování byl počet mšic na květináč standardizován na 100 až 150 tak, že se z rostlin odlámou části obsahující přebytné množství mšic.

Testované sloučeniny byly upraveny zředěním základních suspenzí vodou a získá se tak suspenze obsahující 500 dílů testované sloučeniny na milion dílů konečné formulace.

Rostliny v květináčích (jeden květináč na testovanou sloučeninu) infikované 100 až 150 mšicemi byly umístěny na otáčející se stoleček a postříkány 100 až 110 ml prostředku obsahujícího testovanou sloučeninu použitým DeVilbissovy pistole tlakem vzduchu 31,38 MPa. Tento postřik trval 25 sekund a dostatečně ovlhčil otáčející se rostlinu. Jako kontroly bylo použito 100 až 110 ml roztoku emulgátoru ve vodě a acetonu, ve kterém nebyla obsažena žádná testovaná sloučenina. Tímto kontrolním roztokem byly též postříkány infikované rostliny. Po postřiku se květináče umístí na listy standardního mimeografického papíru, který usnadňuje počítání. Teplota a vlhkost testovací místnosti byly 24 hodin udržovány na 18 až 21 °C a 50 až 70 % vlhkosti. Mšice, které spadly na papír, a které nebyly po obrácení schopné stát byly počítány za mrtvé. Mšice zůstávající na rostlinách a které při pozorování nebyly schopné při stimulaci pohybu alespoň o délku těla, byly považovány za mrtvé. Procenta mortality byla počítána pro různé koncentrační hladiny.

Prodenia eridania, test postřiku na list

Larvy *Prodenia aridania* (Cram), pěstované na Tendergreen fazolích při teplotě 24 °C $\pm$ 3 °C a relativní vlhkosti 50 $\pm$ 5 %, byly použity jako hmyz pro testy.

Testované sloučeniny byly upraveny zředěním základní suspenze vodou a získá se suspenze obsahující 500 dílů testované sloučeniny na milion dílů konečného prostředku. Rostliny fazolí standardní výšky a věku byly umístěny na rotujícím stolku a postříkány 100 až 110 ml prostředku obsahujícího testované sloučeniny použitím DeVilbissovy pistole tlakem vzduchu 6,86 MPa.

Tento postřik trval 25 sekund a byl dostatečný pro smáčení otáčející se rostliny. Jako kontroly bylo použito 100 až 110 ml roztoku emulgátoru ve vodě a acetonu, který neobsahoval žádnou testovanou sloučeninu. Tímto roztokem byly také postříkány infikované rostliny. Po uschnutí se dvojice listů oddělí a každý list se umístí do 9 cm Petriho misky s ovlhčeným filtračním papírem. Pět nahodile vybraných larev se přenesse do každé misky a misky se uzavřou. Uzavřené misky se označí a udržují tři dny při teplotě 26,5 až 29,5 °C. I když larvy mohou snadno sežrat celý list během 24 hodin, nepřidá se žádná potrava. Larvy, které se po stimulaci pošucháváním nepohnou o délku svého těla, se

považují za mrtvé. Procento mortality se stanoví pro různé koncentrace.

Epilachna varivestis, test postřiku na list

Larvy čtvrtého instaru *Epilachna varivestis* (Muls.) byly pěstovány na Tendergreen fazolích při teplotě $26^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ a relativní vlhkosti $50 \pm 5\%$ a pak použity pro testy.

Testované sloučeniny byly upraveny zředěním základní zásobní suspenze vodou a získá se suspenze obsahující 500 dílů testované sloučeniny na milion dílů konečného prostředku. Rostliny Tendergreen fazolí standardní výšky a věku se umístí na otáčející se stolek a postříkají se 100 až 110 ml prostředku s testovanou sloučeninou za použití DeVilbissovy pistole tlakem vzduchu 6,86 MPa. Tento postřik trval 25 sekund a byl dostatečný pro smáčení otáčející se rostliny. Jako kontroly bylo použito 100 až 110 ml roztoku emulgátoru ve vodě a acetonu, který neobsahoval žádnou testovanou sloučeninu. Tímto roztokem byly také postříkány infikované rostliny. Po uschnutí se dvojice listů oddělí a každý list se umístí do 9 cm Petriho misky s ovlhčeným filtračním papírem. Pět nahodile vybraných larev se přenese do každé misky a misky se uzavřou. Uzavřené misky se označí a udržují tři dny při teplotě $26,5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. I když larvy mohou snadno celý list během 24 až 48 hodin sežrat, nepřidá se žádná potrava. Larvy, které se ani po stimulaci nepohnou ani o délku svého těla, se považují za mrtvé.

Test s návnadou na mouchy

Dospělé mouchy domácí (*Musca domestica* L.) stáří 4 až 6 dnů, pěstované podle Chemical Specialties Manufacturing Association (Blue Book, McNair-Dorland Co., N.Y., 1954, str. 243 až 244, 261) za kontrolovaných podmínek při teplotě $26 \pm 3^{\circ}\text{C}$ a $50 \pm 5\%$ relativní vlhkosti, se použijí jako hmyz pro testy. Mouchy se znehybní anesthesí kyslíkem uhlíčitým a 25 znehybněných much, samců a samic, se přenese do klícky sestávající ze standardního kuchyňského sítko průměru asi 12,5 cm, které je obráceno na povrch pokrytý balicím papírem. Testované sloučeniny se upraví tak, že se základní suspenze zředí 10 % (hmot.) cukerným roztokem tak, že se získá suspenze obsahující 500 dílů testované sloučeniny na milion dílů konečného prostředku. Deset mililitrů testovaného prostředku se přidá k pěnovité vložce obsahující 6,4 cm² absorpční bavlny. Tato návnada se přidá ke středu papírové podložky pod sítko před přidáním anesthesie znehybněných much. Mouchy v klícce se ponechají krmit na návnadě dvacet čtyři hodiny při teplotě $26 \pm 3^{\circ}\text{C}$ a při relativní

vlhkosti $50 \pm 5\%$. Mouchy, které nevykazují žádné známky pohybu, se považují za mrtvé.

Roztoči, test postřiku na list

Dospělci a nymfy svilušky snovací (*Tetranychus urticae* Koch), pěstované na Tendergreen fazolích při $80 \pm 5\%$ relativní vlhkosti, se použijí jako testované organismy. Infikované listy ze základní kultury se umístí na primární listy dvou fazolových rostlin výšky 15 až 20 cm, rostoucí v květináčích velikosti 6 cm. 150 až 200 roztočů je dostatečný počet pro test, přenesou se z odtržených listů na čerstvé rostliny během 24 hodin. Po 24 hodinách přenosu se odtržené listy odstraní z infikované rostliny. Testované sloučeniny se upraví zředěním základní zásobní suspenze vodou a získá se suspenze s vodou, obsahující 500 dílů testovaných sloučenin na milion konečného prostředku. Rostliny v květináčích (jeden květináč na jednu sloučeninu) se umístí na otočný stolek a postříkají se 100 až 110 ml prostředku obsahujícího testovanou sloučeninu použitím DeVilbissovy pistole za tlaku 31,38 MPa vzduchu. Tento postřik trval 25 sekund a byl dostatečný pro smáčení otáčející se rostliny. Jako kontroly bylo použito 100 až 110 ml roztoku emulgátoru ve vodě a acetonu, ve kterém nebyla obsažena žádná testovaná sloučenina. Tímto kontrolním roztokem byly též postříkány infikované rostliny. Postříkané rostliny byly udržovány při relativní vlhkosti $80 \pm 5\%$ po dobu 6 dnů, načež byla spočítána mortalita. Mikroskopickým pozorováním byly pozorovány formy schopné pohybu na listech testovaných rostlin. Každé individuum schopné po pošouchnutí pohybu bylo považováno za živé.

Výsledky těchto testů jsou uvedeny v tabulce I níže. Při těchto testech byl pesticidní účinek sloučenin na mšice roztoče, *Prodenia eridania*, *Epilachna varivestis* a mouchu domácí hodnocen podle následujících stupňů:

- A = vynikající kontrola
- B = částečná kontrola
- C = žádná kontrola

Toxicita pro savce

Některé tyto sloučeniny byly také testovány na stanovení perorální toxicity pro savce. Jako zvířata pro tyto testy byly vybrány krysy. Výsledky těchto testů jsou vyjádřeny v mg sloučenin na kg zvířete, kterých je zapotřebí pro dosažení 50% mortality (LD₅₀).

Výsledky všech těchto testů jsou uvedeny v tabulce I.

Výsledky uvedené v tabulce I jasně ukazují na široké spektrum a vysoký pesticidní účinek sloučenin podle vynálezu. Je samostatně 203169—175 29. září 1983 PP zřejmé, že použití škůdci jsou představiteli různých škůdců, kteří mohou být kontrolováni sloučeninami podle vynálezu.

Sloučeniny podle vynálezu je možno aplikovat jako insekticidní, akaricidní a nematocidní prostředky běžně známými způsoby. Pesticidní prostředky obsahující sloučeniny jako aktivní toxické látky obvykle obsahují nosič a/nebo ředidlo, buď kapalné, nebo pevné.

Vhodná kapalná ředidla nebo nosiče zahrnují vodu, destilační frakce petroleje nebo jiné kapalné nosiče, a to za použití, nebo bez použití povrchově aktivních činidel. Kapalné koncentráty se mohou připravit rozpouštěním jedné z těchto sloučenin s neftotoxickým rozpouštědlem, jako je aceton, xylen nebo nitrobenzen, a dispergováním toxických činidel ve vodě s kyselinami nebo vhodným povrchově aktivním emulgátorem a dispersním činidlem.

Výběr dispergačních a emulgačních činidel a použité množství je závislé na typu prostředku a schopnosti činidla usnadnit dispersi toxické látky. Obecně je vhodné použít co možno nejmenší množství činidla, kterého je zapotřebí pro dispersi toxické látky v postřiku tak, aby déšť neprovedl novou emulgaci toxické látky po aplikaci na rostlinu a nesmyl ji z rostliny. Mohou se tak použít neiontová, aniontová, amfoterní nebo kationtová dispersní a emulgační činidla, například kondenzační produkty alkylenoxidů s fenolem a organickými kyselinami, alkylarylsulfonáty, komplexní etheralkoholy, kvartérní amoniové sloučeniny apod.

Při přípravě smáččitelných prášků nebo popraše nebo granulovaných prostředků se ak-

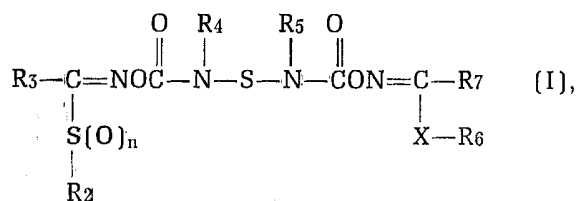
tivní složka disperguje v příslušně rozptýleném pevném nosiči, jako je hlína, talek, bentonit, diatomická hlína, valchařská hlína apod. Při přípravě smáččitelných prášků se mohou přidávat výše uvedená dispersní činidla, stejně jako lignosulfáty.

Požadované množství toxických látek se může aplikovat na hektar spolu s 11 litry až 2200 litry kapalného nosiče a/nebo ředidla nebo v 5,5 až 550 kg inertního pevného nosiče a/nebo ředidla. Koncentrace v kapalném koncentrátu se běžně pohybuje asi od 10 do 95 % hmot. a v pevném prostředku asi od 0,5 až 90 % hmot. Vhodné postřiky, popraše nebo granule pro obecné použití obsahují asi od 0,27 do 16,5 kg aktivní toxické látky na hektar.

Pesticidní sloučeniny podle vynálezu chrání před napadením hmyzem, nematody a roztoči rostliny nebo jiné materiály, na které se pesticidy aplikují a tyto látky pak mají relativně vysokou residuální toxicitu. U rostlin bylo nalezeno, že jsou dostatečně bezpečné při použití v množství, které je dostatečné pro zahubení hmyzu nebo pro repelenci, přičemž nezpůsobují žádné poškození rostlin a jsou resistantní vůči smytí deštěm, rozkladu ultrafialovým světlem, oxidací nebo hydrolýze v přítomnosti vlhka nebo alespoň vůči takovému rozkladu, oxidaci a hydrolýze, které snižuje žádoucí pesticidní charakteristiky nebo toxicity nebo ovlivňují nežádoucí charakteristiky, například fytotoxicitu. Toxické sloučeniny jsou také chemicky inertní tak, že jsou snášitelné s ostatními složkami postřiků a mohou se použít do půdy, na semena, na kořeny rostlin, aniž dochází k poškození semen nebo kořenů. Směsi aktivní sloučeniny podle vynálezu se mohou použít také v kombinaci s jinými biologicky aktivními sloučeninami.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní, nematocidní a akaricidní prostředek, vyznačený tím, že jako aktivní složku obsahuje insekticidně, nematocidně nebo akaricidně účinné množství sloučeniny obecného vzorce I,



kde

n je 1 nebo 2,

X je síra, sulfinyl nebo sulfonyl,

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ a R₇ jsou jednotlivě alkyly s 1 až 8 atomy uhlíku.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako aktivní složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, uvedeného v bodě

1, kde R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ a R₇ jsou jednotlivě alkyly s 1 až 5 atomy uhlíku.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako aktivní složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, uvedeného v bodě 1, kde R₄ a R₅ jsou methyly.

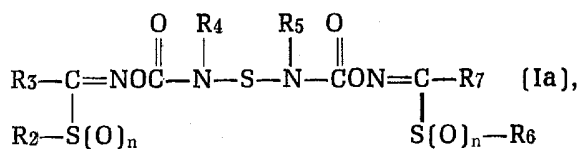
4. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako aktivní složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, uvedeného v bodě 1, kde R₃ a R₇ jsou methyly.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako aktivní složku obsahuje S-methyl-N-[N'-(1-methylsulfinylethylidini-minooxykarbonyl)-N''-methylaminosulfonyl]-N'-methylkarbamoyloxy]thioacetimidát.

6. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako aktivní složku obsahuje S-methyl-N-[N'-(1-methylsulfonylethylidini-minooxykarbonyl)-N''-methylaminosulfonyl]-N'-methylkarbamoyloxy]thioaceti-

midát.

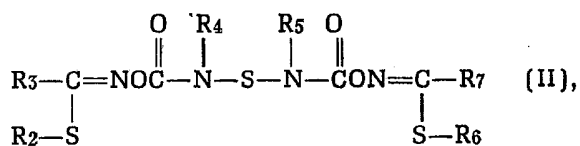
7. Způsob přípravy aktivní složky účinné podle bodu 1, sloučeniny obecného vzorce Ia,



kde

n je 1 nebo 2,

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ a R₇ jsou jednotlivě alkyly s 1 až 8 atomy uhlíku, vyznačený tím, že se oxiduje sloučenina obecného vzorce II,



kde R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ a R₇ mají výše uvedený význam, kyselinou peroctovou nebo jinou organickou perkyselinou.