



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 01.VI.1968 łP. 129 804)

Pierwszeństwo: 03.VI.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 10.VIII.1973

Kl. 451,9/36

MKP A01n 9/36

UKD

Współtwórcy wynalazku: Otto Scherer, Hilmar Mildenerberger

Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius u.
Brüning, Frankfurt n/M. (Niemiecka Republika Fe-
deralna

Środek do zwalczania szkodników

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników zawierających jako substancję czynną podstawione fosforylo-1, 2,4-triazole, przy czym oprócz związku czynnego środek może zawierać dodatek stałych lub ciekłych nośników, środków zwiększających przyczepność, środków zwilżających oraz innych środków owadobójczych i grzybobójczych.

Stwierdzono, że podstawione fosforylo-1, 2,4-triazole o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają rodniki alkilowe, zawierające od 1—4 atomów węgla, korzystnie rodnik etylowy, R_3 oznacza atom wodoru lub atom chloru, a X oznacza atom tlenu lub siarki mają właściwości szkodnikobójcze.

Środek według wynalazku jako substancję czynną zawiera wymienione estry fosforowe o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 i X mają wyżej podane znaczenie. Z opisu patentowego NRF 910 652 znane są estry kwasu fosforowego zawierające pierścień heterocykliczny, zdolny do enolizacji, które mogą znaleźć zastosowanie do zwalczania szkodników.

Estry kwasu fosforowego stanowiące substancję czynną środka według wynalazku otrzymuje się w wyniku reakcji halogenków kwasu fosforowego o wzorze 2, w którym R_1 i R_2 posiadają wyżej podane znaczenie, z podstawionym hydroksytiazolem o wzorze 3, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie lub z jego solami metalicznymi, korzystnie z jego solą sodową lub potasową.

W przypadku stosowania jako substancji wyjściowej pochodnej 3-hydroksytiazolu reakcja przebiega w

2

obecności substancji wiążących kwas takich jak węglany metali alkalicznych, na przykład węglan sodowy, węglany metali ziem alkalicznych lub trzeciorzędowe aminy, jak trójetyloamina, dwumetyloanilina lub pirydyna.

Środek szkodnikobójczy według wynalazku zawierający jako substancję czynną estry kwasu fosforowego wykazuje szczególną skuteczność owadobójczą. Działa on jako trucizna kontaktowa i pokarmowa, na przykład przez wnikanie do tkanki roślinnej powierzchniowej warstwy liści, szczególnie przeciwko owadom żywiącym się pokarmem roślinnym lub też wysysającym soki roślinne.

Estry kwasu fosforowego o ogólnym wzorze 1 z powodu niskiej toksyczności w stosunku do organizmów ciepłokrwistych nadają się oprócz tego do zwalczania pasożytów zewnętrznych i wewnętrznych. W przeciwieństwie do znanych związków o zbliżonej strukturze nowe estry kwasu fosforowego o wzorze ogólnym 1 działają również na owady posiadające zwiększoną odporność na różne estry kwasu fosforowego. Związki o wzorze ogólnym 1 przewyższają także znane związki pod względem długości okresu skutecznego działania.

Środek do zwalczania szkodników zawierający nowe estry kwasu fosforowego o ogólnym wzorze 1 przewyższa znacznie pod względem skuteczności biologicznej wymieniony w niemieckim opisie patentowym nr 910 652, przykład 19, 3-(0,0-dwumetylotiofosforylo)-5-etylo-1,2,4-triazol, a także nieznaną z li-

teratury 3-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-5-etylo-1,2,4-triazol, co wykazano dalej w niżej podanych przykładach.

Środek do zwalczania szkodników według wynalazku jest tolerowany przez rośliny i posiada dodatkowe właściwości grzybobójcze. Może on znaleźć zastosowanie zarówno w ochronie roślin i ochronie zapasów magazynowych jak też i w higienie zwierząt.

Środek według wynalazku można wytwarzać w postaci proszku do zawiesin wodnych, emulsji, zawiesin, środków do opylania, granulatów, taśm muchobójczych, środków do rozsypywania i środków do mycia.

Może on być także mieszany z innymi środkami owadobójczymi, grzybobójczymi, środkami przeciwnicieniom i chwastobójczymi.

Jako nośniki można stosować substancje mineralne takie jak glinokrzemiany, tlenki glinu, kaolin, kredy, kredy krzemionkowe, talk, ziemia okrzemkowa lub uwodnione kwasy krzemowe, lub mieszaniny tych substancji mineralnych ze specjalnymi dodatkami, na przykład kreda natłuszczona stearynianem sodowym. Jako rozpuszczalniki do ciekłych preparatów można stosować wszystkie powszechnie stosowane i nadające się do tego celu rozpuszczalniki organiczne, na przykład toluen, ksylen, alkohol dwuacetonowy, izoforon, benzyna, olej parafinowy, dioksan, dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetylowy octan etylowy, octan butylowy, tetrahydrofuran, chlorobenzen i inne.

Jako substancje zwiększające przyczepność cieczy można stosować kleiste produkty celulozowe lub alkohole poliwinylowe.

Jako substancje zwilżające mogą być stosowane emulgatory, takie jak oksyetylowane alkilofenole, sole kwasów arylo- i alkiloarylosulfonowych, sole metylotauryny, sole kwasów fenylokogazynosulfonowych lub mydła.

Jako dyspergatory mogą być stosowane sole kwasów ligninosulfonowych kwasów naftalenosulfonowych jak i ewentualnie uwodnione kwasy krzemowe lub także ziemia okrzemkowa.

Jako środki ułatwiające przemiał stosuje się nieorganiczne lub organiczne sole, takie jak siarczan sodowy, siarczan amonowy, węglan sodowy, kwaśny węglan sodowy, tiosiarczan sodowy, stearynian sodowy, octan sodowy.

Środek do zwalczania szkodników korzystnie można stosować w postaci koncentratów emulgujących, które zawierają 10—70% wagowych estrów kwasu fosforowego o wzorze ogólnym I i 5—20% wagowych substancji zwilżających; resztę stanowi rozpuszczalnik organiczny.

Do tak zwanych metod ultraniskoobjętościowych, polegających na rozpryskiwaniu z samolotów przez dysze wysokoskoncentrowanych roztworów, mogą być na przykład stosowane preparaty zawierające od 70—90% wagowych estru kwasu fosforowego o ogólnym wzorze I i 30—10% wagowych aromatycznego i/lub alifatycznego oleju mineralnego o temperaturze wrzenia ponad 120°C.

W niżej podanych tablicach wykazano skuteczność działania środka do zwalczania szkodników według wynalazku.

Biologicznie czynne związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku, oznaczono w spo-

sób następujący: 1-fenilo-3-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-1,2,4-triazol jako W 1; 1-fenilo-3-(0,0-dwuetylofosforylo)-1,2,4-triazol jako W 2; 1-(3-chlorofenilo)-3-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-1,2,4-triazol jako W 3; 1-(4-chlorofenilo)-3-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-1,2,4-triazol jako W 4.

Substancje porównawcze oznaczono w sposób następujący: 3-(0,0-dwumetylotionofosforylo)-5-etylo-1,2,4-triazol) znany z opisu patentowego NRF nr 910 652 jako próba porównawcza I; 3-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-5-etylo-1,2,4-triazol jako próba porównawcza II;

0,0-dwuetylo-S-(2,5-dwuchlorofenylotiometylo)-dwutiofosforan znany z opisu patentowego NRF nr 957 213 jako próba porównawcza III; 0,0-dwumetylo-S-2-(etylomerkapt)-etylotiofosforan) znany z opisu patentowego NRF nr 836 349 jak próba porównawcza IV; 0,0 - dwumetylo-1-hydroksy-2,2,2-trójkloroetylofosfonian znany z Chem. Abstracta 50, 9673 (1956) jako próba porównawcza V.

W tablicach symbol ϕ oznacza, że dany związek nie wykazuje skuteczności biologicznej.

W tablicach 1, 2a i 2b podano przykłady przydatności i skuteczności biologicznej związków, których dotyczy niniejszy wynalazek przy zastosowaniu różnych metod aplikacyjnych i różnych form użytkowych preparatów. Substancja czynna środka według wynalazku przewyższa w działaniu odpowiednie substancje porównawcze.

W tablicy 2b podano wyniki działania związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku, na szczep przedziorkowatych (Metatetranychus ulmi Dardar) wykazujący zwiększoną odporność w stosunku do estrów kwasu fosforowego.

Dane w tablicy 3 ustalono za pomocą metody doustnego podawania, a mianowicie za pomocą mikroaplikatora firmy Makers Burkhardt, MFG., Co., Ltd. Rickmansworth, W. Brytania, przy czym podawano owadom doświadczalnym doustnie wymienione ilości substancji czynnej rozpuszczonej w acetonie.

Według danych zamieszczonych w tablicy 4a przeprowadzona na podłożu martwym powłoka substancji czynnej zachowuje przez długi czas swoją skuteczność zarówno w stosunku do normalnych, jak również w stosunku do odpornych na estry kwasu fosforowego much domowych (Musca domestica) przy czym okres skutecznego działania (LT 100), czyli czas, wymagany dla osiągnięcia 100% uśmiercenia owadów doświadczalnych wzrasta w sposób tylko nieznaczny. Czas działania znanych substancji porównawczych jest znacznie dłuższy. Ponadto działanie ich zanika już po 40 dniach, podczas gdy działanie substancji czynnych środka według wynalazku po tym okresie czasu jeszcze w pełni istnieje. Znane substancje kontrolne I i II w badaniach tych nie były brane pod uwagę, ponieważ jak wynika z tablicy 1 wykazały tylko słabą skuteczność w stosunku do much domowych.

Według danych zamieszczonych w tablicy 4b trwałość działania substancji czynnej środka według wynalazku na normalnie wrażliwe muchy domowe na liściach cytrusowych jest jednoznacznie lepsza niż substancji porównawczej przy nieznacznie tylko przedłużonym LT 100.

W niżej podanych tablicach przedstawiono wyniki przeprowadzonych doświadczeń.

Tablica 1

Metoda badań: Substancjami czynnymi działano na owady, podłoże lub pokarm. Stężenie substancji czynnej w %—%, przy którym osiągnięto 100% — uśmiercenie następujących owadów

Substancja czynna	Opylenie roślin ¹⁾			Mucha domowa (Musca domestica)		Działanie na podłoże ²⁾			Działanie na owady i pokarm			Działanie na pokarm
	Periplaneta americana	Blattella orientalis	Blattella germanica	Próba na podłożu ³⁾	Próba przez rozpylanie ³⁾	Cimex lect.	Ornithodoros moubata	Dermatophyes gall.	Epilachna variv.	Pachytelus mi-grat.	Prodenia litura	Capocapsa pomonella
W1	0,5	0,025	0,025	0,0025	0,05	0,012	0,025	0,0002	0,005	0,05	0,005	0,05
W2	0,05	0,05	0,012	0,0025	0,008	0,006	0,0025	0,00015	0,01	0,01	0,05	0,1
W3	0,1	0,05	0,025	0,0025	0,05	0,006	0,025	0,0005	0,005	0,02	0,01	0,1
W4	0,05	0,025	0,012	0,0025	0,05	0,012	0,05	0,00025	0,005	0,05	0,01	0,05
Próba porówn.												
II	0,1 b.d.	0,1 b.d.	0,1 b.d.	0,1	1,0	0,1	0,1	0,001	0,1 b.d.	0,1 b.d.	0,1 b.d.	0,1 b.d.
I	0,1 b.d.	0,1 b.d.	0,1 b.d.	0,1	1,0	0,1	0,1	0,001	0,1 b.d.	0,1 b.d.	0,1 b.d.	0,1 b.d.

1) Ilość g substancji czynnej na 1 m²

2) Podłoże szklane. Test w szalkach Petri'ego: 1 cm³ roztworu o podanym stężeniu substancji czynnej rozprowadzono na 65 cm² powierzchni podłoża.

3) Rozpylono 2 cm³ roztworu o podanym stężeniu substancji czynnej w 1 cm³.

4) b.d.=brak działania.

Tablica 2a

Opryskiwanie

Substancja	Mszyce (Doralis fabae) Myzodes Persicae na Vicia Faba względnie Cinneraria		Wełnowiec cytrusowy (Pseudococcus citri) na drzewkach cytrusowych		Pluskwiaki (Onco-peltus fasciatus), następnie umieszczone na nietraktowanym podłożu		Mszyca (Doralis fabae) na dolnej stronie liścia: skuteczność przenikania; (traktowano tylko górną stronę liścia)	
Czynna	Stężenie substancji czynnej w cieczy do opryskiwania w %	Uśmiercenie w %	Stężenie substancji czynnej w cieczy do opryskiwania w %	Uśmiercenie w %	Stężenie substancji czynnej w cieczy do opryskiwania w %	Uśmiercenie w %	Stężenie substancji czynnej w cieczy do opryskiwania w %	Uśmiercenie w %
W 1	0,003	100	0,025	100	0,0125	100	0,025	100
W 2	0,006	100	0,05	95	0,0125	100	—	—
W 3	0,006	100	0,1	95	0,0125	100	0,05	100
W 4	0,0125	100	0,05	95	0,0125	100	—	—
Próba porównawcza								
II	0,05	50	0,1	40	0,1	Ø	0,1	Ø
I	0,05	Ø	0,1	Ø	0,1	Ø	0,1	Ø

Tablica 2b

Opryskiwanie odpornego na działanie estrów kwasu fosforowego szczepu przedziorków (Metatetranychus ulmi Dardar). Opryskiwanie jabłoni rosnących w wazonach

Substancja czynna	Stężenie w % cieczy do opryskiwania	Stopień skuteczności w % według Abbotta	Ocena skuteczności jajobójczej w %
W1	0,05 0,025 0,0125 0,006	100 100 96 88	100 85-90 70 30
Próba porównawcza			
I	0,1	Ø	Ø
II	0,1	Ø	Ø
III	0,06 0,04 0,02 0,05	40 Ø Ø Ø	Ø Ø Ø Ø
IV		Ø	Ø

Tablica 3

Metoda badań: stosowanie doustne. Stężenie substancji czynnej w mg na kg owadów, uśmiercanie w %

Substancja czynna	Mucha domowa		Onithod. moubata	
	Stężenie substancji czynnej w mg/kg	Uśmiercanie w %	Stężenie substancji czynnej w mg/kg	uśmiercanie w %
W1	6,0	100	60	100
W2	6,0	100	60	100
W4	66	100	100	40
Próba porównawcza				
II	50	10	200	0
I	50	10	200	40

Tabela 4a

Badanie skuteczności działania na muchach domowych normalnych i odpornych na estry kwasu fosforowego umieszczonych na martwym podłożu takim, jak na przykład szkło, drewno, tkanina bawełniana, folia polichlorku winylu i tym podobne, w temperaturze 20°—22°C.

1 ml roztworu o podanym stężeniu rozprowadzono na powierzchni 65 cm²

Substancja czynna	Rasa much	Stężenie środka czynnego w cieczy do opryskiwania	100% uśmiercanie (LD 100) w minutach po upływie dni								
			0	1	5	12	21	28	40	62	94
W1	normalna	0,1 %	30'	45'	45'	60'	60'	60'	60'	60'	90'
	odporna	0,1 %	45'	90'	90'	70'	60'	60'	60'	60'	120'
W2	normalna	0,1 %	30'	45'	45'	90'	90'	80'	90'	80'	90'
	odporna	0,1 %	30'	60'	80'	90'	90'	90'	90'	90'	120'
Próba porównawcza	normalna	0,1 %	60'	120'	120'	150'	150'	180'	180'	—	—
V	odporna	0,1 %	60'	120'	300'	180'	180'	180'	180'	—	—

Tablica 4b

Badanie okresu skuteczności działania na odmianie much domowych, stanowiących wzorzec much żyjących w buszu, jak Glossina ssp. (mucha tse-tse); na żywych roślinach (Cytrusy) o twardym ulistnieniu. Rośliny opryskiwano w nadmiarze, aż do opadania kropel.

Substancja czynna	Stężenie środka czynnego w cieczy do opryskiwania w %	100 % uśmiercanie (LD 100) w minutach po upływie dni					
		0	4	11	24	27	51
W1	0,1	45'	60'	60'	60'	180'	180'
W3	0,1	45'	60'	60'	60'	150'	150'
Próba porównawcza							
V	0,1	60'	90'	180'	240'	400'	—

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania szkodników, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera estry kwasu fosforowego o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ i R₂ oznaczają rodniki alkilowe, zawierające od 1 do 4 atomów węgla, korzystnie rodnik etylowy, R₃ oznacza atom wodoru lub atom chloru, a X oznacza atom tlenu lub siarki.

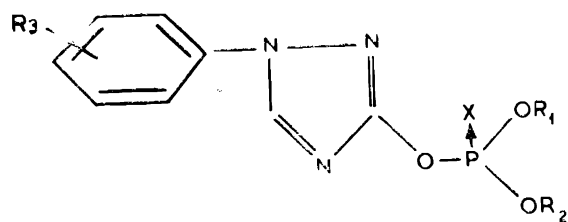
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 1-fenilo-3-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-1,2,4-triazol.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 1-fenilo-3-(0,0-dwuetylofosforylo)-1,2,4-triazol.

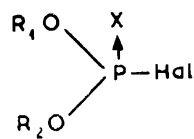
5 4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 1-(3-chlorofenilo)-3-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-1,2,4-triazol.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 1-(-4-chlorofenilo)-3-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-1,2,4-triazol.

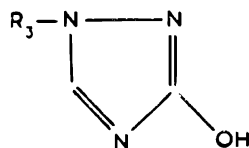
10



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3