



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP A01n 9/36
A01f 9/58

Zgłoszono: 22.02.74 (P. 188714)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² A01N 9/36
C07D 487/04

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Roussel Uclaf, Paryż (Francja)

Środek szkodnikobójczy

1

Wynalazek dotyczy środka szkodnikobójczego zawierającego pochodne fosforoorganiczne jako substancję czynną.

Środek według wynalazku zawiera nowe pochodne fosforoorganiczne o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza grupę metinową ($=CH-$) lub atom azotu, R'_2 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla lub grupę $-NO_2$, R_3 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1—3 atomach węgla, atom chloru lub bromu, grupę alkiloksykarbonylową, w której rodnik alkilowy zawiera 1—3 atomów węgla, rodnik fenyłowy lub grupę tioalkilową, w której rodnik alkilowy zawiera 1—4 atomów węgla, R_4 oznacza rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1—3 atomach węgla, R_5 oznacza rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony, zawierający 1—3 atomów węgla, rodnik alkoksylowy o 1—3 atomach węgla lub grupę aminową o wzorze 2, w którym R i R' są takie same lub różne i oznaczają albo atom wodoru, albo rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony, o 1—3 atomach węgla.

Szczególnie korzystne są związki o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_3 , R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, a R'_2 oznacza R_2 , który ze swej strony, oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla. Związki te dokładniej przedstawiono wzorem 1a.

Określenie rodnik „alkilowy” użyte powyżej oznacza zwłaszcza rodnik metylowy lub etylowy,

2

zaś określenie „rodnik alkoksylowy” oznacza zwłaszcza rodnik metoksylowy lub etoksylowy.

Spośród związków, objętych wzorem ogólnym 1, przede wszystkim należy wymienić związki, opisane w przykładach.

Związki o wzorze ogólnym 1 wykazują właściwości szkodnikobójcze, zwłaszcza owadobójcze, nicieniobójcze i roztoczobójcze. Dzięki tym właściwościom związki te nadają się do zwalczania owadów, nicieni i roztoczy.

Właściwości owadobójcze produktów o wzorze ogólnym 1 potwierdzają zwłaszcza próby przeprowadzone na *Aphis fabae*, *Prodenia litura*, *Musca domestica*, *Drosophila melanogaster*, *Blattella germanica*, *Sitophilus granarius*, *Tribolium confusum*, *Carpocapsa pomonella*, *Ceratitis capitata*. Właściwości nicieniobójcze potwierdzają próby prowadzone na *Meloidogyne*, a właściwości roztoczobójcze na *Tetranychus urticae*. Próby te są opisane szerzej w dalszej części opisu.

Związki o wzorze ogólnym 1 można stosować do wytwarzania środków szkodnikobójczych, zwłaszcza owadobójczych, nicieniobójczych i roztoczobójczych, zawierających, jako substancję czynną, co najmniej jeden ze związków o wzorze 1. Środki te można wytwarzać w postaci proszków, granulatów, zawiesin, emulsji, roztworów zawierających składnik czynny, np. w mieszaninie z nośnikiem i/lub ze środkiem powierzchniowo czynnym anionowym, kationowym lub niejonowym, który między innymi

zapewnia równomierne rozproszczenie substancji znajdujących się w mieszaninie.

Stosowany nośnik może być w postaci cieczy, takiej jak woda, alkohol, węglowodory lub inne rozpuszczalniki organiczne, olej mineralny, zwierzęcy lub roślinny lub w postaci proszku takiego jak talk, gliny, krzemiany lub ziemia okrzemkowa.

Ciecze lub proszki owadobójcze, nicienobójcze lub roztoczobójcze zawierają korzystnie 5–95% wagowych substancji czynnej.

Jako środek owadobójczy można np. stosować koncentrat dający się emulgować, zawierający wagowo 15% 2-(dwumetoksytiofosforyloksy)-pirydo/2, 1a/-pirymidyno-4-onu, 6,4% Atloxy 4851/ trójgliceryd oksyetylenowany w połączeniu z sulfonianem, o liczbie kwasowej = 1,5, 3,2% Atloxy 4855 /trójgliceryd oksyetylenowany w połączeniu z sulfonianem, o liczbie kwasowej = 3 oraz 75,4% ksylenu.

W zwalczaniu owadów, nicieni lub roztoczy można stosować środki zawierające co najmniej jeden ze związków o wzorze 1, ewentualnie w połączeniu z jednym lub więcej innymi czynnikami szkodnikobójczymi.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek, bez ograniczania jego zakresu.

Przykład I. Badania aktywności owadobójczej 2-(dwumetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu 9 (związek A) i 2-(dwumetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu (związek B):

A. Próba na *Aphis fabae* (bezpośrednie spożycie pokarmu).

Stosuje się sadzonki bobu o wysokości około 15 cm; badanym owadem jest *Aphis fabae*.

Stosuje się 4 cm³ wodnej zawiesiny badanego związku, który rozpyla się na każdej sadzonce bobu. Zakażenie dokonuje się za pomocą dwudziestu bezskrzydłych mszyc. Traktowanie powtarza się 2 razy.

Składowanie prowadzi się z oświetleniem w 20°C i 50% wilgotności względnej. Kontrolę procentowej śmiertelności przeprowadza się po dwóch, dwudziestu czterech i czterdziestu ośmiu godzinach po traktowaniu.

Wyniki doświadczeń uzyskane ze związkiem A zestawiono w tablicy I. Wyniki wyrażono w procentowej śmiertelności.

Tablica 1

Dawka substancji czynnej w cz. na milion	100	10	1
2 godziny	51	0	0
24 godziny	100	80	0
48 godzin	100	100	0

Wniosek: Związek A wykazuje interesującą aktywność względem *Aphis fabae*.

B. Próba na szkodniki nocne (spożycie pokarmu).

Stosuje się gąsiennice *Prodenia litura*.

Wprowadza się do zamkniętych pudełek plastikowych okrągłe podkładki o średnicy 8 mm, wycięte z liści sałat. Umieszcza się po 4 ml roztworu acetonowego badanego produktu na każdej podkładce. Na jedną dozę stosuje się 15 gąsiennic (średnio w wieku 10 dni). Pozostawia się gąsiennice w 20°C w świetle naturalnym przy wilgotności względnej 50%. Gdy gąsiennice zjedzą traktowany badany produkt krążek, dostarcza im się jedzenie. Kontrolę przeprowadza się po jednej, dwudziestu czterech i czterdziestu ośmiu godzinach po traktowaniu.

Wyniki doświadczeń, uzyskane ze związkiem B, wyrażone w procentowej śmiertelności, zestawiono w tablicy II.

Tablica II

Stężenia substancji czynnej w cz. na milion	500	250	125
1 godzina	0	0	0
24 godziny	100	90	70
48 godzin	100	100	80

Wniosek: Związek B wykazuje interesującą aktywność względem gąsiennic *Prodenia litura*.

C. Próba na *Musca domestica* dorosłej (mikrokontakt).

Za pomocą mikroaplikatora Arnolda umieszcza się na części grzbietowej klatki piersiowej każdego owada, korzystnie uspiętego eterem, 1 ml roztworu acetonowego badanego produktu. Próby prowadzi się na 50 owadach dla każdego stężenia i stosując stężenia badanych produktów równe 1.000, 500, 250 i 100 ca na milion. Wyniki mierzono po 24 godzinach po traktowaniu, przy czym zwierzęta są przez cały czas karmione.

Związek B daje następujące wyniki, wyrażone w procentowej śmiertelności, zestawione w tablicy III.

Tablica III

Stężenie substancji czynnej w cz. na milion	1000	500	250	100
% śmiertelności	88,8	80,2	68,0	14,0

Wniosek: Związek B wykazuje interesującą aktywność względem *Musca domestica*.

D. Próba na dorosłych osobnikach wywiltnej karłowki (*Drosophila melanogaster*).

Próba ta mierzy aktywność w stanie pary. Polega ona na tym, że umieszcza się owady w szalce Petriego, połączonej za pomocą tergalowego pokrowca z krystalizatorem o tej samej średnicy, w której umieszcza się badany związek w roztworze acetonowym, który odparowuje się przed wprowadzeniem owadów.

Prowadzi się 3 próby na każde stężenie i 25 osobników na każde stężenie (w wieku co najmniej 48 godzin). Wyniki wyrażono w procentowej śmiertelności po upływie 4 godzin oraz 24 godzin w odniesieniu do prób kontrolnych).

W tablicy IV zestawiono wyniki doświadczeń otrzymane dla związku B.

Tablica IV

Stężenia substancji czynnej w cz. na milion	5000	500	50
% śmiertelności po 4 godzinach	10,6	6,7	0
% śmiertelności po 24 godzinach	100	54,2	17,9

Wniosek: Związek B wykazuje interesującą aktywność owadobójczą względem *Drosophila melanogaster*.

E. Próba na karaluchach.

Próbe tę przeprowadza się za pomocą mikro-kontakt karaluchy wybrane według kryterium długości, otrzymują po mikrolitrze roztworu acetonowego pomiędzy drugą i trzecią parą nóg. Po traktowaniu owady doświadczalne przetrzymuje się w półcieniu w 20°C. Kontrolę prowadzi się po 24 i 48 godzinach oraz po 5 dniach po traktowaniu.

Wyniki doświadczeń z zastosowaniem związku B, wyrażone w % śmiertelności, zestawiono w tablicy V.

Tablica V

Stężenia substancji czynnej w cz. na milion	1250	1000	750	500
% śmiertelności po 24 godzinach	95	95	90	70
% śmiertelności po 48 godzinach	95	100	95	70
% śmiertelności po 5 dniach	100	100	100	95

Wniosek: Związek B wykazuje interesującą aktywność owadobójczą względem karaluchów.

F. Próba na wołku zbożowym (*Sitophilus granarius*).

Umieszcza się 0,2 ml roztworu acetonowego badanego produktu na stronę brzuszną klatki piersiowej każdego owada. Stosuje się stężenia substancji czynnej wysokości 5000 i 500 cz. na milion, oraz 50 osobników na stężenie. Owady doświadczalne przetrzymuje się w 20°C i prowadzi się kontrolę po upływie 24 i 48 godzin oraz 5 dni od momentu traktowania.

Wyniki doświadczalne, otrzymane ze związkiem B i wyrażone w % śmiertelności, zestawiono w tablicy VI.

Tablica VI

Stężenia substancji czynnej w cz. na milion	5000	500
% śmiertelności po 24 godzinach	100	86
% śmiertelności po 48 godzinach	100	96
% śmiertelności po 5 dniach	100	94

Wniosek: Związek B wykazuje interesującą aktywność owadobójczą względem *Sitophilus granarius*.

G. Próba na *Tribolium Confusum*.

Wykonuje się analogiczną próbę jak dla *Sitophilus granarius* (próbę zastosowania miejscowego).

Kontrolę przeprowadza się po 5 dniach od traktowania.

Wyniki doświadczalne przy zastosowaniu związku B i wyrażone w % śmiertelności, przedstawiono w tablicy VII.

Tablica VII

Stężenia w cz. na milion	5000	500	100
% śmiertelności po 5 dniach	98,0	70,2	12,2

Wniosek: Związek B wykazuje interesującą aktywność owadobójczą względem *Tribolium Confusum*.

H. Próba na *Carpocapsa pomonella*.

Stosuje się do wykonania próby jabłka, przy czym na każdym z nich rozpyla się 5 cm³ wodnego roztworu badanego produktu. Stężenia badanego produktu wynoszą: 1500 i 750 cz. na milion; na jedno stężenie używa się dziesięć jabłek. Następnie na każdym jabłku umieszcza się 10–15 jajek *Carpocapsa pomonella* gotowych do wylęgu i po 14 dniach ocenia się ilość owoców nieuszkodzonych. Stwierdzono, że przy zastosowanych stężeniach wszystkie owoce były nieuszkodzone; związki B wykazują więc interesującą aktywność owadobójczą względem *Carpocapsa pomonella*.

I. Próba na dorosłych osobnikach *Ceratitis capitata*.

Stosuje się pomarańcze, przy czym na każdej z nich rozpyla się 3 cm³ wodnego roztworu badanego produktu, po 2 pomarańcze na stężenie. Przeprowadza się zarobaczenie za pomocą 100 owadów i mierzy się po 2, 24 i 48 godzinach oraz po 5 dniach liczbę osobników martwych.

Wyniki otrzymane ze związkiem B są zestawione w tablicy VIII.

Tablica VIII

Stężenia w cz. na milion	1000
% śmiertelności po 2 godzinach	7,2
% śmiertelności po 24 godzinach	28,8
% śmiertelności po 48 godzinach	81,4
% śmiertelności po 5 dniach	100

Wniosek: Związek B wykazuje interesującą aktywność owadobójczą względem *Ceratitis capitata*.

Przykład II. Badanie aktywności nicienobójczej 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu (związek B).

Stosuje się ziemię zainfekowaną *Meloidogyna* S.p.p. (mątwikiem korzeniowym). Ziemię tę umieszcza się w plastikowych workach o pojemności około 3 litrów. Ponieważ jak wiadomo działanie nicienobójcze można uważać za skuteczne do głę-

bokości 30 cm, objętość ziemi 3 litry odpowiada powierzchni 100 cm², bądź 10⁻⁶ ha (ponieważ 100 cm² × 30 cm = 3 000 cm³, lub 3 litry). Każdą objętość zainfekowanej ziemi potraktowano 100 cm³ wodnej zawiesiny zawierającej 250 g związku B (co odpowiada 250 kg/ha).

Próby kontrolne traktuje się 100 cm³ wody. Worki z tworzywa, zawierające ziemię, zamyka się natychmiast po traktowaniu, a następnie wstrząsa w celu uzyskania równomiernego rozproszania substancji aktywnej.

Dwa tygodnie po traktowaniu worki się otwiera i w ziemi z worków pikuje się sadzonki pomidorów (odmiana St. Pierre) w osobnych naczyniach.

Dwa miesiące po pikowaniu liczy się ilość galasówek na korzeniach; istnieje zależność między populacją *Meloidogynes* w każdym naczyniu oraz ilością galasówek.

Wyniki otrzymane przy zastosowaniu związku B, w porównaniu z próbą kontrolną zestawiono w tablicy IX.

Tablica IX

	Całkowita ilość galasówek	Średnia ilość galasówek na sadzonkę	Średnia ilość galasówek na g korzeni	Średni ciężar sadzonki	% skuteczności
Dawka odpowiadająca 25 kg/ha	0	0	0	3,7 g	100
Dawka odpowiadająca 25 kg/ha	247	20,5	31,9	4,34 g	37,4
Próba kontrolna	308	30,8	51	5,04 g	0

Wniosek: Związek B wykazuje dobrą aktywność nicienobójczą względem *Meloidogyna* S.p.p.

Przykład III. Badanie aktywności roztoczbójczej 2-(dwumetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu (związek A) oraz 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu (związek B):

A. Próba jajobójcza.

Stosuje się liście fasoli zakażone 10 samicami *Tetranychus urticae* na liść i powleczone klejem na brzegach; pozwala się samicom składać jajka w ciągu 24 godzin, po czym zdejmują się je z liści. Dzieli się liście zakażone jajami na dwie grupy:

a) pierwszą grupę traktuje się związkiem B; działa się przez rozpylanie 2,5 ml wodnego roztworu związku B na każdy liść przy stężeniach 50 i 10 mg/l. Używa się po cztery liście na stężenie;

b) druga grupa czyli grupa kontrolna jest nie traktowana niczym. Obliczenie dotyczy ilości żywych jajek po 9 dniach od początku traktowania.

Wyniki wyrażone w % śmiertelności jajek zestawiono w tablicy X.

Tablica X

Traktowanie	% śmiertelności
Związek B przy 50 mg/l	100
Związek B przy 10 mg/l	28,5
Próba kontrolna	2,6

B. Próba na niszczenie dorosłych osobników.

Stosuje się liście fasoli zakażone 25 dorosłymi osobnikami *Tetranychus urticae* na liść i powleczone klejem na brzegu. Dzieli się zakażone liście na trzy grupy:

a) dwie pierwsze grupy traktuje się za pomocą rozpylania odpowiednio 2,5 ml roztworu wodnego związku A i B o stężeniach 10, 1 i 0,1 ml/l. Używa się 4 liście na każde stężenie;

b) trzecia grupa czyli grupa kontrolna nie jest traktowana. Obliczono ilość żyjących roztoczy po 48 godzinach po rozpyleniu.

Wyniki zestawiono w tablicy XI.

9
Tablica XI

Traktowanie	% śmiertelności
Związek A przy 10 mg/ml	99
Związek A przy 1 mg/ml	36
Związek A przy 0,1 mg/ml	7
Związek B przy 10 mg/ml	100
Związek B przy 1 mg/ml	46
Związek B przy 0,1 mg/ml	6
Próba kontrolna	4

Wniosek: Związki A i B wykazują interesujące właściwości roztozobójcze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek szkodnikobójczy, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną, przynajmniej jeden ze związków o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza grupę metinową (=CH-) lub atom azotu, R_2 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla lub grupę -NO₂, R_3 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1—3 atomach węgla, atom chloru lub bromu, grupę alkiloksykarbonylową, w której rodnik alkilowy zawiera 1—3 atomów węgla, rodnik fenyłowy lub grupę tioalkilową, w której rodnik alkilowy zawie-

10

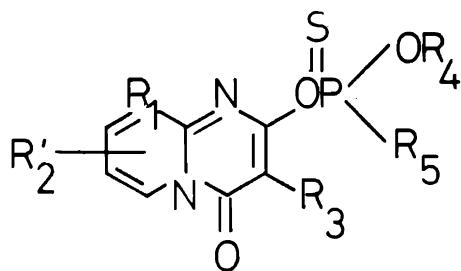
ra 1—4 atomów węgla, R_4 oznacza rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony, zawierający 1—3 atomów węgla, R_5 oznacza rodnik alkilowy, prosty lub rozgałęziony, zawierający 1—3 atomów węgla, rodnik alkoksylowy o 1—3 atomach węgla lub grupę aminową o wzorze 2, w którym R i R' są takie same lub różne i oznaczają albo atom wodoru albo rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony, o 1—3 atomach węgla.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną co najmniej jeden ze związków o wzorze 1a, w którym R_1 oznacza grupę metinową =CH- lub atom azotu, R_2 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, R_3 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, prosty lub rozgałęziony o 1—3 atomach węgla, atom chloru lub bromu, grupę alkiloksykarbonylową, w której rodnik alkilowy zawiera 1—3 atomów węgla, rodnik fenyłowy lub grupę tioalkilową, w której rodnik alkilowy zawiera 1—4 atomów węgla, R_4 oznacza rodnik alkilowy, prosty lub rozgałęziony, o 1—3 atomach węgla, R_5 oznacza rodnik alkilowy, prosty lub rozgałęziony, o 1—3 atomach węgla, rodnik alkoksylowy o 1—3 atomach węgla lub grupę aminową o wzorze 2, w której R i R' są takie same lub różne i oznaczają albo atom wodoru albo rodnik alkilowy, prosty lub rozgałęziony, zawierający 1—3 atomów węgla.

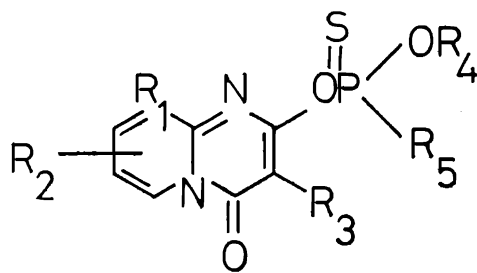
3. Środek owadobójczy lub nicieniobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden ze związków o wzorze 1a, w którym wszystkie symbole mają znaczenie podane w zastrzeżeniu 2.

4. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-on.

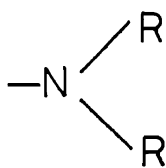
5. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 2-(dwumetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-on.



Wzór 1



Wzór 1a



Wzór 2

Cena 10 zł