

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 35 odst. 1 zákona č. 84/1972 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1982-9028

(19)
ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA

(22) Přihlášeno: **10.12.1982**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.12.1981**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1981/329157**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.07.1985**
(Věstník č. 7/1985)

(51) Int. Cl.:

A 01 N 57/16

ÚŘAD PRO
VYNÁLEZY
A OBJEVY

(71) Přihlašovatel:

UNIROYAL, INC., New York, NY, US
UNIROYAL LTD., Don Mills, CA

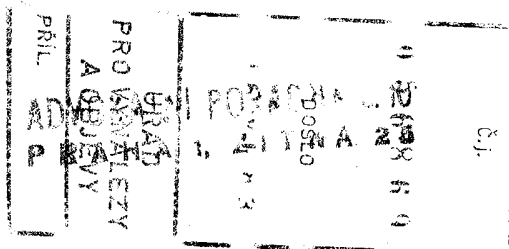
(72) Původce:

Dekeyser Mark Achiël, Waterloo, CA
Pierce Benjamin James, Quelph, CA
Moore Charles Richard, Walingford, CT, US
Hubbard Winchester Loomis, Woodbridge, CT, US

(54) Název přihlášky vynálezu:

Insekticidní a nematocidní prostředek

CS 1982-9028



TISK

Int. cl. 4

A 01 N 57/16

Autoři vynálezu DEKEYSER Mark Achiel, Waterloo,
PIERCE Benjamin James, Quelph /Kanada/,
MOORE Charles Richard, Walingford, a
HUBBARD Winchester Loomis, Woodbridge
/Sp. st. am./

Majitel patentu Uniroyal, Inc., New York /Sp. st. am./ a
Uniroyal Ltd., Don Mills /Kanada/

Název vynálezu Insekticidní a nematocidní
pesticidní prostředek

Přihlášeno 10. 12. 82

PV 9028-82

Právo přednosti od 10. 12. 81

329,157

Spojené státy americké

Vynález se týká ^{insek} ~~pesticidního~~ ^(a nematocidního) prostředku
na bázi organofosforových sloučenin.

Pokud se týče dosavadního stavu techniky,
potom se k prostředkům podle uvedeného vynálezu vztahu-
jí následující přípravky ; uvedené v následujících publikacích :

patent Spojených států amerických č. 4 042 765,
autor Floyd a kol., publikovaný 16. srpna 1977,

švýcarský patent č. 524 617, přihlašovatel Lonza
AG, z 15. srpna 1972,

Abstrakt 18253U C belgického patentu 788 828,
autor Roussel, ze 16. září 1971,

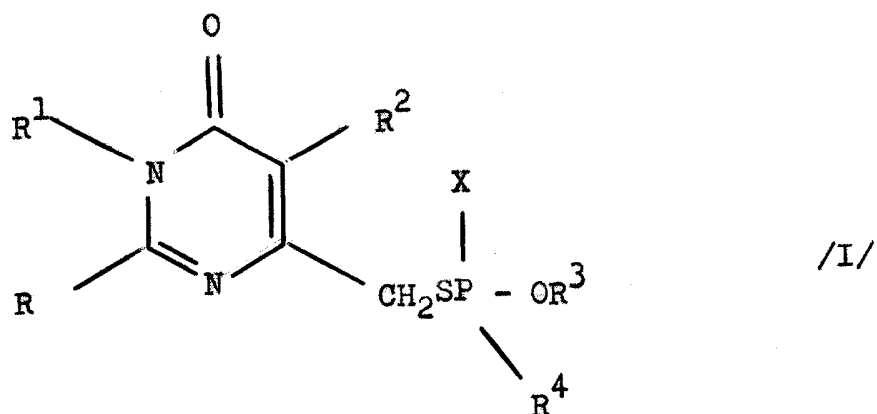
Abstrakt 18874U C patentu NSR č. 224 363, autor
Squibb, ze 17. září 1971,

Abstrakt 40370V/22 francouzského patentu č.
2 197 513, autor Roussel, z 16. září 1971,

Abstrakt 50790 D/28 japonského patentu 137 927,
přihlašovatel Sumitomo Chemical, ze 24. října 1979,

Boehme and Weisel, "Beta-Substituted Enamine",
Arch. Pharm., str. 26-29, 1977.

Podstata ^{insek} ~~pesticidního~~ ^(a nematocidního) prostředku podle uve-
deného vynálezu spočívá v tom, že jako účinnou látku
obsahuje organofosforovou sloučeninu obecného vzor-
ce I :



ve kterém znamená R alkylovou skupinu obsahující 1 až 3 atomy uhlíku v molekule nebo fenylovou skupinu,

R¹ je atom vodíku, nebo

R a R¹ společně představují 1,3-butadien-1,4-diylovou skupinu, 1,3-butadien-1,4-diylovou skupinu substituovanou methylovou skupinou nebo chlorem, nebo ethendiylthio skupinu, ve které je atom síry připojen na atom uhlíku,

R² je atom vodíku, chloru nebo bromu,

R³ je alkylová skupina obsahující 1 až 2 atomy uhlíku v molekule,

R⁴ je alkoxy skupina obsahující 1

až 3 atomy uhlíku nebo propylthio skupina, a

X je atom kyslíku nebo síry, s tou podmínkou, že jestliže je substituentem R fenylová skupina, potom substituentem R^3 je methylová skupina a substituentem R^4 je methoxy skupina, a

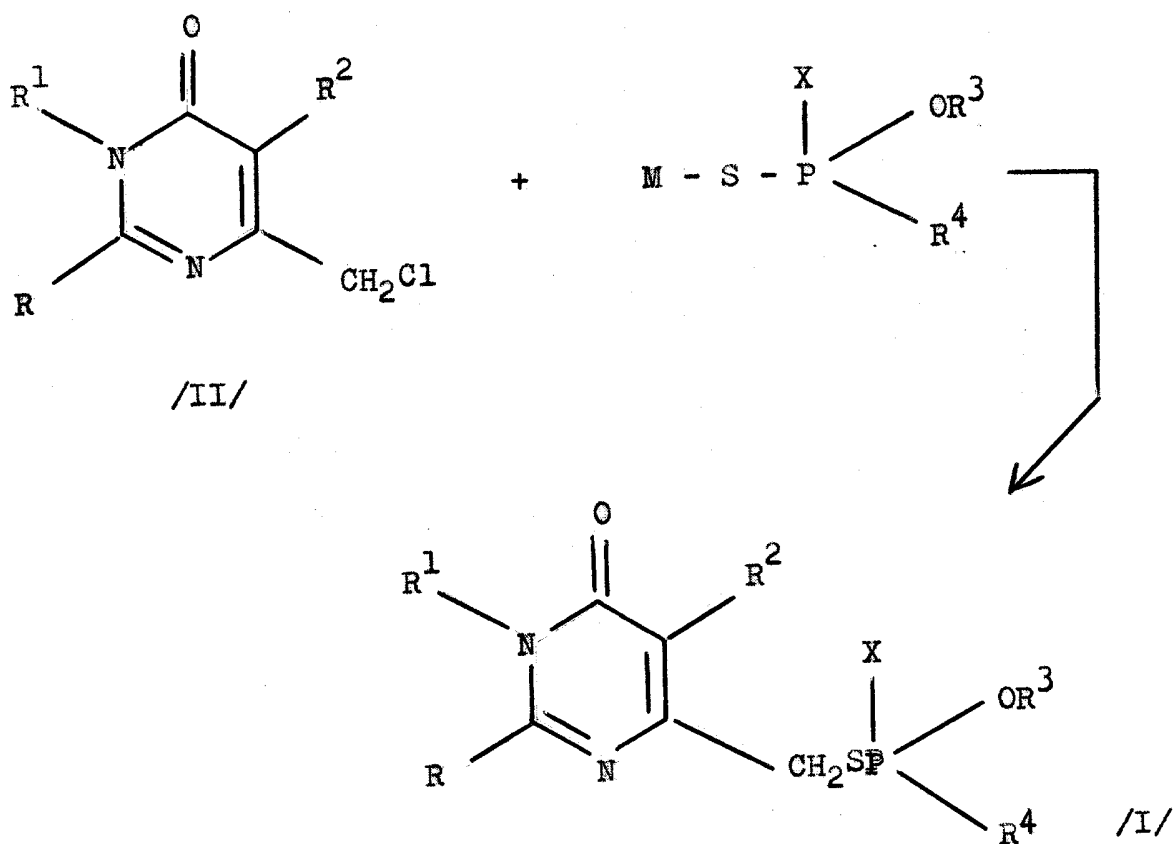
jako nosičovou látku obsahuje látku ze skupiny zahrnující aceton, vodu a směsi těchto látek.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je uvedená organofosforová sloučenina přítomna v prostředku v množství v rozmezí od 50 do 6000 dílů na milion dílů prostředku.

Insekticidní a nematocidní prostředky podle uvedeného vynálezu jsou účinné při ochraně rostlin před škodlivým hmyzem, zejména jako insekticidní prostředky aplikované na listoví a jako insekticidní prostředky a nematocidní prostředky aplikované do půdy.

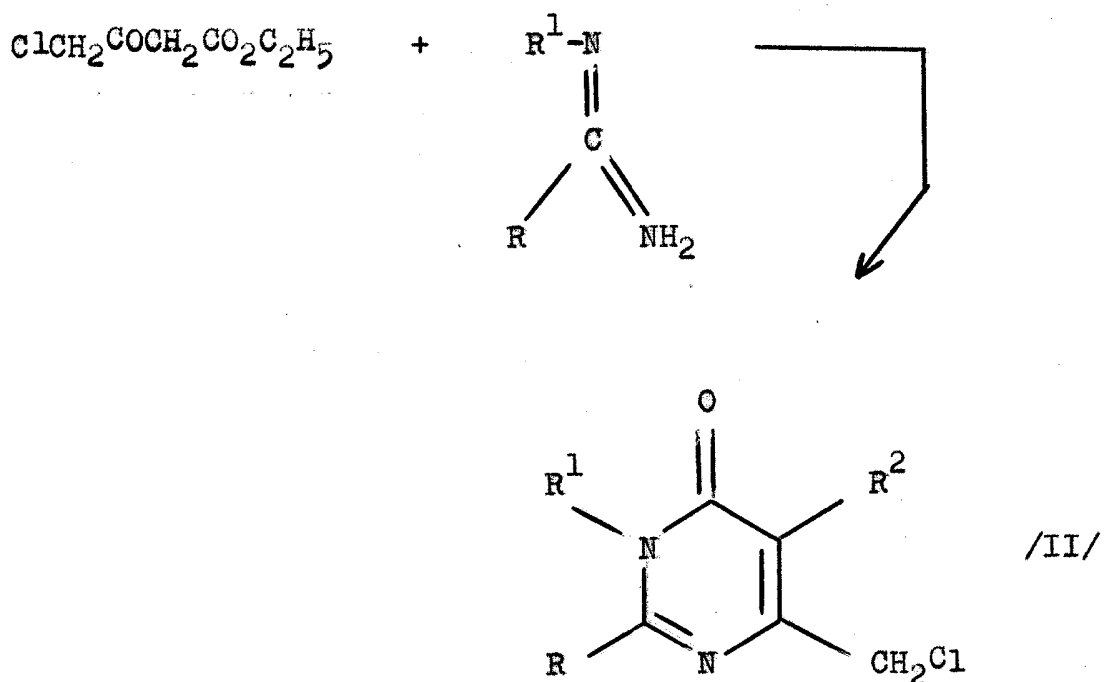
Insekticidní a nematocidní prostředky podle uvedeného vynálezu, resp. organofosforová sloučenina obecného vzorce I,

která tvoří účinnou látku uvedeného ^{*insek*} ~~pesticidního~~ ^{*(a nematocidního)*} prostředku,
se připraví reakcí chlormethylpyrimidinového derivátu
obecného vzorce II s thiofosfátem nebo dithiofosfátem.
Tato reakce může být znázorněna následujícím schematem :



kde M znamená alkalický kov nebo amonný kationt.
Výše uvedená reakce může být provedena v alkoholu
nebo ve směsi alkoholu a toluenu, při teplotě pohybu-
jící se v rozmezí od 50 do 100 °C . Pro tuto reakci

se běžně používá atmosférického tlaku. Tato reakce se dokončí běžně v intervalu v rozmezí od 2 do 10 hodin. Výtěžek reakce se pohybuje v rozmezí od 80 do 95 %. Meziprodukt ve výše uvedené reakci, to znamená chlormethylový pyrimidinový derivát obecného vzorce II, je možno připravit reakcí 4-chloracetoacetátu ethylnatého s 2-pyridinaminem nebo 2-thiazolaminem nebo imidamidem, přičemž potom následuje halogenační reakce s N-halogen-sukcinimidem. Reakce probíhá podle následující rovnice :

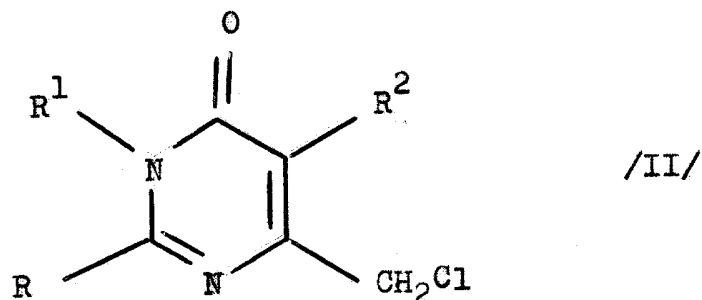


kde R^1 a R jsou substituenty, které byly definovány již výše.

Tato uvedená reakce se běžně provádí v kyselině polyfosforečné nebo v alkoholu, při teplotě pohybující se v rozmezí od 0 do 140 °C a v intervalu v rozmezí od půl hodiny do 12 hodin.

Výše uvedené sloučeniny obecného vzorce

II :



ve kterém znamená R^2 atom halogenu, a

R a R^1 společně tvoří 1,3-butadien-1,4-diyllovou skupinu, která je případně substituována methylovou skupinou nebo chlorovou skupinou, nebo

R a R^1 společně tvoří 1,2-ethendiylthio skupinu, ve které je atom síry připojen na atom uhlíku,

které jsou meziprodukty přípravy organofosforových sloučenin obecného vzorce I, jsou novými sloučeninami.

Jako příklad reprezentativních sloučenin obecného vzorce I je možno uvést :

O,O-dimethyl S- $\bar{\text{C}}$ /4-oso-4H-pyrido $\bar{\text{C}}$ 1,2-a $\bar{\text{C}}$ -
pyrimidin-2-yl/methyl $\bar{\text{C}}$ fosforodithioát,

O,O-dimethyl S- $\bar{\text{C}}$ /5-oxo-5H-thiazolo $\bar{\text{C}}$ 3,2-a $\bar{\text{C}}$ -
pyrimidin-7-yl/methyl $\bar{\text{C}}$ fosforodithioát,

S- $\bar{\text{C}}$ /3,4-dihydro-2-/1-methylethyl/-4-oxo-6-
pyrimidinyl/methyl $\bar{\text{C}}$ O,O-dimethylfosforodithioát.

V následujícím jsou uvedeny praktické příklady provedení, které detailněji obsajňují podstatu uvedeného vynálezu, a testy ~~posticovní~~ účinnosti. Všechny uvedené teploty jsou uvedeny ve stupních Celsia. Zkratkami NMR a IR se míní nukleární magnetická rezonance a infračervené spektrum.

P ř í k l a d 1

O,O-diethyl S-[-/4-oxo-4H-pyrido[-1,2-a]pyrimidin-2-yl/methyl]-fosforodithioát.

Podle tohoto příkladu provedení se postupuje tak, že se 37,7 gramu 2-pyridinaminu rozpustí v asi 250 gramech kyseliny polyfosforečné při teplotě v rozmezí od 40 do 50 °C, přičemž se použije mechanicky poháněného míchadla. K této směsi se potom přidá po kapkách 54 mililitrů 4-chloracetoacetátu ethylnatého. Po tomto přidavku se získaná směs zahřeje na teplotu 125 °C a při této teplotě se udržuje po dobu 0,5 hodiny. Po ochlazení na teplotu asi 50 °C se směs naleje do 1500 mililitrů ledové vody a takto získaná směs se extrahuje ekvivalentním objemem chloroformu. Po usušení a odpaření chloroformu se získá asi 45 gramů 2-/chlormethyl/-4H-pyrido[-1,2-a]pyrimidin-4-onu, přičemž teplota tání takto získaného produktu se pohybuje v rozmezí od 171 do 174 °C.

V dalším postupu se tato chlormethylová sloučenina v množství 5 gramů smísí se 100 mililitry toluenu a tato směs se zahřeje na teplotu asi 60 °C. K takto připravené směsi se přidá po kapkách směs 5 gramů O,O-diethylfosforodithioátu a 1,68 gramu hydroxidu draselného, která se rozpustí v 50 mililitrech absolutního ethanolu. Po přidání této směsi se

nové získaná směs zahřívá při teplotě v rozmezí od 60 do 70 °C po dobu 4 hodin, potom se směs zfiltruje a odpaří. Výtěžkem je 7,9 gramů olejové sloučeniny.

Analýza pro $C_{13}H_{17}N_2O_3PS_2$:

vypočteno : C = 45,34 H = 4,97 N = 8,13

nalezeno : C = 44,09 H = 5,18 N = 8,30

P ř í k l a d 2

6-chlor-7-/chlormethyl/-5H-thiazolo[3,2-a]pyrimidin-5-on.

Podle tohoto příkladu provedení se meziprodukt, to znamená 7-/chlormethyl/-5H-thiazolo[3,2-a]pyrimidin-5-on, připraví z 2-thiazolaminu a 4-chloracetoacetátu ethylnatého přičemž se použije postupu uvedeného v příkladu 1. Teplota tání takto získaného produktu se pohybuje v rozmezí od 132 do 136 °C, přičemž struktura tohoto produktu může být potvrzena NMR a IR spektrem.

V dalším postupu se chlormethylový meziprodukt v množství 17 gramů smíchá se 150 mililitry chloridu uhličitého, dále 15 gramy N-chlorsukcinimidu a 250 mililitry acetátu ethylnatého. Takto získaná směs se potom zahřívá při teplotě v rozmezí od 60 do 65 °C po dobu 4 hodin a potom se

použité rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku. Získaný pevný zbytek se promyje horkou vodou a zfiltruje. Tímto způsobem se získá pevný produkt v množství 9 gramů, přičemž teplota tání tohoto produktu se pohybuje v rozmezí od 157 do 165 °C .

Analýza pro $C_7H_4Cl_2N_2OS$:

vypočteno : C = 35,95 H = 1,75 N = 11,82

nalezeno : C = 35,76 H = 1,71 N = 11,91

P ř í k l a d 3

S-2/6-chlor-5-oxo-5H-thiazolo2/3,2-a7pyrimidin-7-yl/methyl-
O,O-dimethylfosforodithioát.

Podle tohoto příkladu provedení se sloučeniny získaná podle příkladu 2 v množství 7 gramů a 100 mililitrů toluenu míchají a potom se tato směs zahřeje na teplotu 70 °C . K této směsi se potom přidá po kapkách roztok 14 gramů dimethylfosforodithioátu amonného ve 200 mililitrech methanolu. Tato výsledná směs se potom udržuje po dobu 6 hodin při teplotě 70 °. Potom se methanol oddestiluje. V dalším postupu se přidá toluen v množství 400 mililitrů a takto získaná směs se promyje vodou, oddělí se, usuší se a odpaří se za sníženého tlaku. Získaný zbylý pevný zbytek se promyje tolenem a zfiltruje se. Tímto způsobem se získá pevný produkt o hmotnosti 2,5 gramu, přičemž teplota tání

takto získaného produktu se pohybuje v rozmezí od 125 do 130 °C.

Analýza pro $C_9H_{10}ClN_2O_3PS_3$:

vypočteno : C = 31,28 H = 3,12 N = 8,10

nalezeno : C = 30,23 H = 3,26 N = 8,11

P ř í k l a d 4

S- $\overline{7}$ /3,4-dihydro-2-/1-methylethyl/-4-oxo-6-pyrimidinyl/methyl-7-
0,0-dimethylfosforodithioát.

Podle tohoto příkladu provedení se meziprodukt, to znamená 6-/chlormethyl/-2-/1-methylethyl/-4/1H/-pyrimidinon, připraví postupem podle švýcarského patentu č. 524 617, přičemž se vychází ze 4-chloracetoacetátu ethylnatého a izobutyramidinu, a teplota tání tohoto produktu se pohybuje v rozmezí od 123 do 125 °C . V dalším postupu se tento meziprodukt, to znamená chlormethylová sloučenina, v množství 25 gramů míchá s 50 mililitry methanolu při teplotě okolí. K této směsi se potom přidá po kapkách roztok 25 gramů dimethylfosforodithioátu amonného v 500 mililitrech methanolu. Takto připravená směs se potom zahřívá pod zpětným chladičem po dobu 6 hodin, potom se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku a získá se pevná látka. Tato pevná látka se rozpustí v dichlormethanu a promyje se vodou, potom se oddělí, usuší a rozpouštědlo se odpaří. Získaná

pevná látka se rekrystalizuje z toluenu, přičemž výtěžek činí 15,9 gramů. Teplota tání tohoto produktu se pohybuje v rozmezí od 89 do 93 °C .

Analýza pro $C_{10}H_{17}N_2O_3PS_2$:

vypočteno : C = 38,94 H = 5,55 N = 9,08

nalezeno : C = 38,54 H = 5,77 N = 9,36

V následující tabulce č. I jsou uvedeny další meziprodukty připravené obdobným způsobem, a v tabulce č. II jsou uvedeny další organofosforové sloučeniny, které byly v podstatě připraveny stejným způsobem jako sloučeniny v předchozích příkladech. Je třeba poznamenat, že meziprodukty v některých případech rovněž projevují insekticidní nebo nematocidní účinek, jako je tomu v příkladech 2, 5, 6, 8, 9, 10, 11 a 12 .

T a b u l k a I

Chlormethylpyrimidinonové deriváty

Příklad	Název sloučeniny	Teplota tání (°C)	Analýza: vypočteno/nalezeno			IR	NMR
			C	H	N		
5	3-brom-2-(chlormethyl)-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-on	197 - 200	39,51 39,69	2,21 2,36	10,23 10,24	X	X
6	6-chlor-2-(chlormethyl)-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-on	149 - 151	47,18 47,05	2,64 3,03	12,22 12,23	X	X
7	3-chlor-2-(chlormethyl)-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-on	170 - 173	47,18 46,83	2,64 2,80	12,22 12,03	X	X
8	3,6-dichlor-2-(chlormethyl)-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-on	197 203	41,01 40,83	1,91 2,14	10,62 10,70	X	X

Tabulka I (pokračování)

Příklad	Název sloučeniny	Teplota tání (°C)	Analýza : vypočteno/nalezeno			IR	NMR
			C	H	N		
9	2-(chlormethyl)-5-methyl-4H- pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-on	119 -	57,70	4,64	13,37	X	X
		120	57,76	4,44	13,46		
10	2-(chlormethyl)-7-methyl-4H- pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-on	110 -	57,70	4,64	13,37	X	X
		111	57,81	4,45	13,36		
11	6-brom-7-(chlormethyl)-5H- thiazolo[3,2-a]pyrimidin-5-on	187 -	30,07	1,44	10,01	X	X
		193	30,04	1,41	10,04		
12	3-brom-6-chlor-2-(chlormethyl)- 4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-on	193 -	35,09	1,63	9,09	X	X
		196	34,72	1,74	9,47		

Tabulka II

Substituované pyrimidinylfosforové sloučeniny

Příklad	Název sloučeniny	Teplota tání (°C)	Analýza : vypočteno/nalezeno			IR	NMR
			C	H	N		
13	hydrochlorid sloučeniny 16	139 - 142	34,14 34,16	4,16 4,34	7,23 7,23	X	X
14	O,O-bis(1-methylethyl) S-[(4- oxo-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin- 2-yl)methyl] fosforodithioát	71-55	48,37 47,84	5,68 5,16	7,52 7,87	X	X
15	O,O-diethyl S-[(4-oxo-4H-pyrido- [1,2-a]pyrimidin-2-yl)methyl]- fosforodithioát	olej	47,55 45,90	5,21 5,21	8,52 7,88		X
16	O,O-diethyl S-[(5-oxo-5H-thiazolo- [3,2-a]pyrimidin-7-yl)methyl]- fosforodithioát	olej	37,70 37,56	4,31 4,30	7,99 7,73		X

T a b u l k a II (pokračování)

Příklad	Název sloučeniny	Teplota tání (°C)	Analýza : vypočteno/nalezeno			IR	NMR
			C	H	N		
17	O,O-diethyl S-[(5-oxo-5H-thie- zolo[3,2-a]pyrimidin-7-yl)methyl]- fosforothioát	olej	39,51	4,52	8,37		X
			37,44	4,53	7,96		
18	O,O-dimethyl S-[(7-methyl-4-oxo- 4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-2-yl)- methyl]fosforodithioát	94-97	43,62	4,57	8,47	X	X
			43,58	4,50	8,38		
19	O,O-diethyl S-[(7-methyl-4-oxo- 4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-2-yl)- methyl]fosforodithioát	45-48	46,91	5,34	7,81	X	X
			46,31	5,49	7,43		
20	O,O-dimethyl S-[(methyl-4-oxo- 4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-2-yl)- methyl]fosforodithioát	75-76	43,62	4,57	8,47	X	X
			40,76	4,59	7,51		

Tabulka II (pokračování)

Příklad	Název sloučeniny	Teplota tání (°C)	Analýza : vypočteno/nalezeno			IR	NMR
			C	H	N		
21	O,O-diethyl S-[(5-methyl-4-oxo-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-2-yl) methyl]fosforodithioát	olej	46,91	5,34	7,81	X	X
			44,20	5,39	7,58		
22	S-[(3,4-dihydro-4-oxo-2-fenyl-6-pyrimidinyl)methyl]-O,O-dimethyl-fosforodithioát	102 - 106	45,60	4,41	8,17	X	X
			44,90	4,34	8,23		
23	S-[(3,4-dihydro-2-methyl-4-oxo-6-pyrimidinyl)methyl]-O,O-dimethyl-fosforodithioát	92-97	34,27	4,67	9,98	X	X
			34,20	4,67	9,68		
24	S-[(3,4-dihydro-2-methyl-4-oxo-6-pyrimidinyl)methyl]-O,O-diethyl-fosforodithioát	83-86	38,94	5,55	9,08	X	X
			38,94	5,56	8,66		

Tabulka II (pokračování)

Příklad	Název sloučeniny	Teplota tání (°C)	Analýza : vypočteno/nalezeno			IR	NMR
			C	H	N		
25	O,O-dimethyl S-[(4-oxo-4H-pyrido- [1,2-a]pyrimidin-2-yl)methyl]- fosforodithioát	69-70	41,76 41,47	4,14 4,44	8,85 8,46	X	X
26	S-[(3,4-dihydro-2-(1-methylethyl)- 4-oxo-6-pyrimidinyl)methyl] O,O- diethylfosforodithioát	74-76	42,84 42,95	6,29 6,04	8,32 9,04	X	X
27	S-[(3-brom-7-methyl-4-oxo-4H-pyri- do[1,2-a]pyrimidin-2-yl)methyl] O,O-diethylfosforodithioát	100 - 104	38,44 37,60	4,14 4,21	6,40 7,06	X	X
28	S-[(3-brom-4-oxo-4H-pyrido[1,2-a] pyrimidin-2-yl)methyl] O,O-diethylfos- forodithioát	68-72	36,88 36,99	3,81 3,84	6,61 7,11	X	X

Tabulka II (pokračování)

Příklad	Název sloučeniny	Teplota tání (°C)	Analýza : vypočteno/nalezeno		IR	NMR
			C	H N		
29	S-[(6-chlor-4-oxo-4H-pyrido- [1,2-a]pyrimidin-2-yl)methyl]- O,O-dimethylfosforodi thioát	88-90	37,66	3,44 7,98	X	X
			37,08	3,45 7,80		
30	S-[(6-chlor-4-oxo-4H-pyrido- [1,2-a]pyrimidin-2-yl)methyl]- O,O-diethylfosforodi thioát	72,76	41,22	4,23 7,40	X	X
			40,41	4,37 7,25		
31	hydrochlorid sloučeniny 30	132 - 135	37,59	4,09 6,74	X	X
			38,50	3,99 6,92		
32	S-[(3-brom-4-oxo-4H-pyrido- [1,2-a]pyrimidin-2-yl)methyl]- O,O-dimethylfosforodi thioát	123 - 126	33,35	3,27 7,07		X
			33,30	3,07 7,15		

Tabulka II (pokračování)

Příklad	Název sloučeniny	Teplota tání (°C)	Analýza : vypočteno/nalezeno			IR	NMR
			C	H	N		
33	O,O-dimethyl S-[(5-oxo-5H-thiazolo[3,2-a]pyrimidin-7-yl)methyl]-fosforodithioát	olej	33,53	3,43	8,68	X	X
			33,37	3,68	8,98		
34	S-[(3-brom-6-chlor-4-oxo-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-2-yl)-methyl] O,O-dimethylfosforodithioát	138 - 141	30,74 28,97	2,58 2,63	6,51 7,09	X	X
35	S-[(3,6-dichlor-4-oxo-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-2-yl)methyl]-O,O-dimethylfosforodithioát	130 - 132	34,29 34,68	2,87 3,00	7,26 7,75	X	X
36	S-[(3-brom-6-chlor-4-oxo-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-2-yl)methyl]-O,O-diethylfosforodithioát	128 - 132				X	

Tabulka II (pokračování)

Příklad	Název sloučeniny	Teplota tání (°C)	Analýza : vypočteno/nalezeno			IR	NMR
			C	H	N		
37	S-[3-chlor-4-oxo-4H-pyrido- [1,2-a]pyrimidin-2-yl)methyl]- O,O-dimethylfosforodithioát	105 - 110	37,55 36,31	3,43 3,65	7,95 8,10	X	X
38	S-[6-brom-5-oxo-5H-thiazolo- [3,2-a]pyrimidin-7-yl)methyl]- O,O-dimethylfosforodithioát	121 - 124	26,93 26,58	2,51 2,54	6,97 6,41	X	X
39	O,O-diethyl S-[4-oxo-4H-pyrido- [1,2-a]pyrimidin-2-yl)methyl]- fosforodithioát, hydrochlorid	125 - 130	40,99 41,27	4,76 4,98	7,35 6,94	X	X
40	O-ethyl S-[5-oxo-5H-thiazolo- [3,2-a]pyrimidin-7-yl)methyl]- S-propylfosforodithioát	olej	39,54 39,19	4,70 4,70	7,68 7,82	X	X

Tabulka II (pokračování)

Příklad	Název sloučeniny	Teplota tání (°C)	Analýza : vypočteno/nalezeno			IR	NMR
			C	H	N		
41	S- <u>7</u> -(3-brom-4-oxo-4H-pyrido- <u>7</u> ,2-a7pyrimidin-2-yl)methyl7- O-ethyl S-propylfosforodi thi oát	olej					X

Aplikace prostředků na bázi organofosforových sloučenin podle uvedeného vynálezu ~~/ve formě insekticidních, nematocidních a akaricidních prostředků/~~ může být provedena mnoha různými způsoby. Při praktických aplikacích mohou být prostředky podle vynálezu použity samotné nebo rozpuštěné nebo suspendované ve vhodných nosičových látkách, jako jsou například voda, alkoholy, ketony, fenoly, toluen nebo xyleny. Případně je možno přidat k těmto prostředkům jednu nebo více povrchově aktivních látek a/nebo inertních ředidel za účelem usnadnění manipulace s těmito prostředky. Tyto prostředky mohou mít formu poprašků, granulí, smáčitelných prášků, past, zemulgovatelných koncentrátů nebo ve vodě rozpustných pevných látek.

Například je možno uvést, že ^{insek} ~~pesticidní~~ a nematocidní prostředky podle uvedeného vynálezu mohou být aplikovány ve formě poprašků, přičemž se smísí s práškovými pevnými nosičovými látkami nebo se absorbují na těchto látkách, přičemž těmito materiály mohou být různé minerální křemičitany, jako například slída, mastek, pyroflylit a hlíny, nebo ve formě kapalin nebo postřiků, kdy jsou smíseny s kapalnou nosičovou látkou, jako jsou například roztoky ve vhodném rozpouštědle, jako je například aceton, benzen nebo petrolej, nebo mohou být tyto účinné látky dispergovány ve vhodném nerozpouštějícím

prostředí, jako je například voda. Při ochraně rostlin /tímto termínem se míní části rostlin/ se pesticidní prostředky podle uvedeného vynálezu ve výhodném provedení aplikují ve formě vodných emulzí, které obsahují povrchově aktivní dispergační činidlo, přičemž tímto povrchově aktivním činidlem může být aniontové, neionogenní nebo kationtové povrchově aktivní činidlo. Tato povrchově aktivní činidla jsou všeobecně známa, přičemž jako příklad je možno odkázat na patent Spojených států amerických č. 2 547 724, sloupce 3 a 4, kde jsou uvedeny konkrétní příklady těchto činidel. Chemické látky mohou být smíseny s těmito povrchově aktivními dispergačními činidly, a přídavkem nebo bez přídavku organického rozpouštědla, přičemž tvoří koncentráty, které je možno v dalším zředit vodou, čímž se získá vodná suspenze chemických prostředků podle vynálezu o požadované koncentraci. Účinné látky v prostředcích podle vynálezu je možno smísit s práškovými nosičovými pevnými látkami, jako jsou například minerální křemičitany, společně s povrchově aktivními dispergačními činidly, čímž se získají smáčitelné prášky, které je možno potom přímo aplikovat na chráněné místo, nebo mohou být tyto prostředky protřepány s vodou, čímž se získá suspenze chemické látky /a práškového pevného nosiče/ ve vodě, přičemž je možno prostředek v této formě aplikovat. Prostředky podle uvedeného vynálezu ve formě granulovaných přípravků

se připraví za pomoci nosičového materiálu v granulované nebo peletizované formě, jako jsou například granulované hlíny, vermikulit, aktivní uhlí nebo dřeň kukuřičných klasů. Prostředky podle vynálezu se potom aplikují rozprostíráním, aplikací vedle řádků vpravováním do půdy nebo se jimi ošetřují semena. Pesticidní prostředky podle vynálezu je možno aplikovat na chráněné místo ve formě aerosolu. Roztoky pro aerosolové ošetření je možno připravit rozpuštěním chemické účinné látky přímo v aerosolové nosičové látce, která je za tlaku v kapalném stavu, ale při běžné teplotě /to znamená asi 20 °C/ a při atmosférickém tlaku je tato látka v plynném stavu. Aerosolový roztok je možno rovněž připravit tak, že se nejdříve účinná látka rozpustí v méně těkavém rozpouštědle a potom se tento roztok smísí s vysoce těkavým kapalným aerosolovým nosičem. Účinná látka v prostředku podle vynálezu se může smísit s nosičovými látkami, které jsou aktivní sami o sobě, jako jsou například insekticidní látky, akaricidní látky, fungicidní látky nebo baktericidní látky.

Insekticidní prostředky podle uvedeného vynálezu obsahují takové množství účinné látky, které je účinné pro daný případ a požadovaný stupeň potlačení. Toto množství se může pohybovat ve velmi širokém rozmezí, obvykle se

pohybuje v rozmezí od 0,1 do 95 % účinné látky. Postřikové prostředky mohou obsahovat účinnou látku v množství od několika ppm až mohou být tyto prostředky ve formě koncentrátů, které se potom aplikují metodami, při kterých se používá mimořádně malých objemů. Koncentrace těchto účinných látek na jednotku plochy, v případě, že se rostliny ošetřují tímto způsobem, se může pohybovat v rozmezí od $0,0011 \text{ g/m}^2$ do $5,55 \text{ g/m}^2$, přičemž ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se toto množství pohybuje v rozmezí od $0,011 \text{ g/m}^2$ do $1,11 \text{ g/m}^2$.

potlačování

při ~~kontrolování~~ škodlivého hmyzu je možno postřiky obsahující prostředky podle vynálezu aplikovat přímo na tento škodlivý hmyz, na rostliny, na kterých se tento škodlivý hmyz živí, nebo na obojí. Další účinná metoda atakování tohoto škodlivého hmyzu spočívá v aplikaci těchto prostředků podle vynálezu do půdy nebo do jiného prostředí, ve kterém tento škodlivý hmyz žije.

Škodlivý hmyz, nematody nebo pavouci atakují nejružnější druhy rostlin, včetně okrasných rostlin a zemědělských rostlin, přičemž způsobují škodu tím, že se živí listovím, přírodními šťávami těchto rostlin, vyměšují toxické látky a často rovněž přenášejí nemoci. Prostředky podle uvedeného vynálezu mohou zabránit

těmto škodám. Způsob aplikace prostředků podle uvedeného vynálezu a výběr a koncentrace účinných látek, které tyto prostředky obsahují, závisí samozřejmě na nejrůznějších okolnostech, jako jsou například plocha, na které se mají tyto prostředky aplikovat, počasí, schopnost snášet tyto sloučeniny, atd. Každý odborník pracující v daném oboru může na základě jednoduchých ~~experimentálních~~ pokusů tyto potřebné závislosti zjistit.

P ř í k l a d 42

~~Pesticidní~~
^{Insek}

Prostředky podle uvedeného vynálezu obsahující jako účinné látky organofosforové sloučeniny, které byly specifikovány výše, byly testovány v následujících testech :

A. Test s *Heliothis virescens*

Podle tohoto provedení byly připraveny prostředky o koncentraci účinné látky 6000 ppm /díly na milion dílů/, přičemž tyto prostředky byly připraveny rozpuštěním 0,6 gramu testované účinné látky v 1 mililitru acetonu a potom byly přidány 4 kapky vhodného smáčecího činidla. Tento roztok byl potom zředěn na 100 mililitrů vodou, přičemž vznikla suspenze o koncentraci účinné látky 6000 ppm. Dvě desetiny mililitru tohoto zředěného prostředku byly odpipetovány a přeneseny na povrch syntetické potravinové směsi v množství 5 gramů, která byla umístěna v částečně zaplněných komůrkách plastického rosolovitého podkladu. Pět těchto komůrek bylo ošetřeno tímto zředěným prostředkem.

Po výše uvedeném ošetření byly larvy *Heliothis virescens* ve třetím instaru umístěny do každé komůrky. Na konci jednoho a dvou týdnů byly podklady analyzovány, přičemž byla zaznamenána procentuální ^{účinnost vůči} ~~kontrola tohoto~~ hmyzu.

B. Test s mšicemi *Rhopalosiphum maidis*

V tomto provedení byly testované prostředky připraveny stejným způsobem jako v testu A /viz výše/. Alikvotní podíl této suspenze o koncentraci 6000 ppm byl dále zředěn vodou na koncentraci ~~1~~ účinné látky 1000 ppm. Dále byly rostliny ječmene infikovány mšicemi *Rhopalosiphum maidis*, přičemž toto infikování bylo provedeno dva dny před ošetřením rostlin. Každým tímto výše uvedeným prostředkem byly ošetřeny dvě nádoby, přičemž prostředky byly aplikovány postřikem pomocí sprayového atomizéru. Pět dnů po ošetření byly odhadnuta procentuální ^{účinnost} ~~kontroly~~ na základě snížení četnosti výskytu hmyzu ve srovnání s neošetřenými kontrolními rostlinami.

C. Test s pilousem bavlníkovým, *Anthonomus grandis*.

V tomto provedení byly testované prostředky připraveny stejným způsobem jako v testu B, přičemž koncentrace těchto prostředků byla 1000 ppm. V dalším byly dvě sazenice

bavlníku ošetřeny uvedeným prostředkem, který byl aplikován postřikem pomocí sprayového atomizéru. Na rostliny v každé nádobě byly jeden den po uvedeném ošetření umístěno pět vzrostlých pilousů bavlníkových, *Anthonomus grandis*. Za účelem stanovení ~~procentuální kontroly~~ ^{procenta účinku} byl po pěti dnech stanoven počet pilousů, které přežili ošetření.

D. Test s *Diabrotica undecimpunctata*

Testované prostředky byly připraveny stejným způsobem jako v testu B, přičemž koncentrace těchto prostředků byla 1000 ppm. V dalším bylo pět mililitrů takto zředěného prostředku pipetováno na papírový ručník a tento byl vložen do Ziplocova plastického pytle. Dvě sazenice kukuřice byly rovněž navlhčeny tímto chemickým přípravkem, přičemž tyto sazenice byly umístěny do těchto plastických pytlů. Pytle byly potom ponechány po dobu 18 hodin a potom bylo do nich umístěno 5 larev *Diabrotica undecimpunctata*. Po šesti dnech byl zjištěn počet žijících larev a na základě tohoto zjištění byla vypočítána procentuální ~~kontrola~~ ^{účinnost}.

E. Test s nematody *Meloidogyne incognita*

Podle tohoto provedení byly nematody *Meloidogyne*

incognita pěstovány v písčité kultivační půdě, přičemž jako hostitelské rostliny bylo použito rajského jablíčka. Kořeny těchto kultivačních rostlin byly rozdrceny ve Waringově drtiči. Rozdrcené kořeny a kultivační půda byly smíseny s ekvivalentním podílem neinfikované půdy a tato směs byla umístěna do nádob. Testované prostředky byly připraveny stejným způsobem jako v testu B, přičemž měly koncentraci 1000 ppm. Každá nádoba byla zvlhčena dvaceti pěti mililitry tohoto zředěného roztoku, přičemž končená koncentrace v půdě činila 50 ppm. Jeden den po ošetření byly dvě sazenice rajčete zasazeny do každé nádoby. Dvanáct dní po zasazení byla půda oddělena od kořenů promytím a zhodnocena účinnost ošetření, přičemž byl porovnán počet uzlíků na kořenech rostlin pěstovaných v ošetřené půdě s neošetřenými kontrolními rostlinami infikovanými nematody.

Výsledky uvedených testů jsou uvedeny v následující tabulce č. III , kde čísla sloučenin odpovídají sloučeninám v příkladech 1 až 4 a v tabulkách I a II .

T a b u l k a III

Pyrimidinylorganofosforové sloučeniny jako insekticidní a nematocidní prostředky

Příklad č.	Procentuální účinek kontrola				
	Rhopalosiphum maidis 1000 ppm	Anthonomus grandis 1000 ppm	Diabrotica undecimpunctata 1000 ppm	Heliothis virescens 6000 ppm	Meloidogyne incognita 50 ppm
1	100	0	100	0	100
3	40	90	100	100	100
4	20	68	75	0	65
13	20	80	100	0	90
14	0	20	0	0	0
15	100	82	100	0	100
16	100	100	100	0	80
17	0	100	100	0	100

Tabulka III (pokračování)

Příklad č.	Procentuální Anthonomus účinek				
	Rhopalosiphum maidis 1000 ppm	Anthonomus grandis 1000 ppm	Diabrotica undecimpunctata 1000 ppm	Heliothis virescens 6000 ppm	Meloidogyne incognita 50 ppm
18	30	100	100	0	0
19	30	16	20	0	0
20	0	47	53	0	0
21	0	20	100	0	50
22	0	7	40	53	0
23	75	7	20	29	0
24	80	20	20	53	0
25	100	55	78	37	80
26	20	58	38	0	85

Tabulka III (pokračování)

Příklad č.	Procentuální ^{účinek} kontroly				
	Rhopalosiphum maidis 1000 ppm	Anthonomus grandis 1000 ppm	Diabrotica undecimpunctata 1000 ppm	Heliothis virescens 6000 ppm	Meloidogyne incognita 50 ppm
27	0	26	58	20	0
28	0	0	100	79	50
29	15	100	100	77	75
30	15	100	100	53	90
31	20	100	100	29	100
32	0	100	100	77	25
33	95	100	100	100	70
34	0	100	100	0	0
35	0	100	100	6	0

Tabulka č. III (pokračování)

Příklad č.	Procentuální kontroly účinek			
	Rhopalosiphum maidis 1000 ppm	Anthrenomus grandis 1000 ppm	Diabrotica undecimpunctata 1000 ppm	Heliothis virescens 6000 ppm Meloïdogyne incognita 50 ppm
36	0	90	100	39 0
37	0	100	100	100 100
38	0	100	100	100 100
39	0	50	100	20 90
40	0	100	100	100 90
41	50	70	0	100 40

P ř í k l a d 43

Test s *Diabrotica undecimpunctata* v půdě

V provedení podle tohoto příkladu byly testované prostředky obsahující některé reprezentativní sloučeniny podle uvedeného vynálezu připraveny následujícím způsobem :

Před ošetřením byla dvě hybridní kukuřičná semena pěstována v půdě. Testované chemické prostředky byly připraveny jako suspenze ve vodě o koncentraci účinné látky 100 ppm. Čtyři nádoby, obsahující 360 gramů půdy každá, byly zvlhčeny 40 mililitry suspenze, přičemž koncentrace ve výsledné půdě byla 10 ppm. Jeden týden po ošetření byly v každé nádobě umístěny larvy *Diabrotica undecimpunctata*. Dva týdny po ošetření byly nádoby vyprázdněny a kořeny byly zbaveny půdy promytím. Všechny larvy, které přežili ošetření, byly odděleny od vody, přičemž byl zjištěn ^{účinek} procentuální ~~kontrola~~. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce IV .

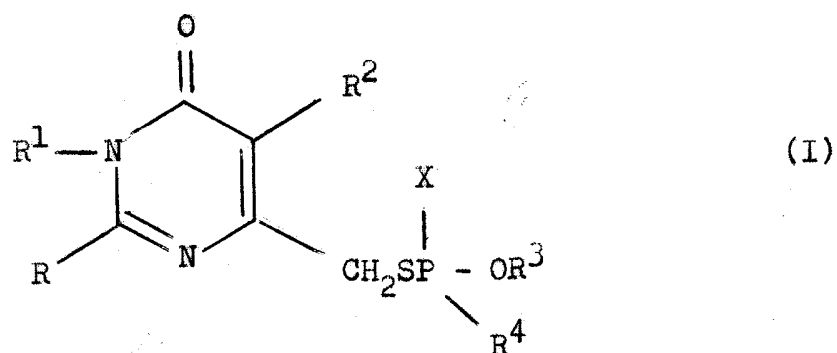
Tabulka č. IV

Test s *Diabrotica undecimpunctata*

Příklad č.	Procentuální ^{účinek} kontrola / 10 ppm/
1	79
25	44
28	88
29	53
30	82
32	68
33	44
34	91
35	44
37	56

Předmět vynálezu

1. Insekticidní a nematocidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje organofosforovou sloučeninu obecného vzorce I :



ve kterém znamená R alkylovou skupinu obsahující 1 až 3 atomy uhlíku v molekule nebo fenylovou skupinu,

R^1 je atom vodíku, nebo

R a R^1 společně představují 1,3-buta-dien-1,4-dylovou skupinu, 1,3-buta-dien-1,4-dylovou skupinu substituovanou methylovou skupinou nebo chlorem, nebo

nebo ethendiylthio skupinu, ve které je atom síry připojen na atom uhlíku,

R^2 je atom vodíku, chloru nebo bromu,

R^3 je alkylová skupina obsahující 1 až 2 uhlíkové atomy v molekule,

R^4 je alkoxy skupina obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo propylthio skupina, a

X je atom kyslíku nebo síry, s tou podmínkou, že jestliže je substituentem R fenylová skupina, potom substituentem R^3 je methylová skupina a R^4 je methoxy skupina, a

a jako nosičovou látku obsahuje látku ze skupiny zahrnující aceton, vodu a směsi těchto látek.

2. Insekticidní a nematocidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedená organofosforová sloučenina je v uvedeném prostředku přítomna v množství v rozmezí od 50 do 6000 dílů na milion dílů prostředku.