



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.07.1970 (P. 142284)

Pierwszeństwo: 26.07.1969 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.11.1975

Kl. 451,9/36

MKP A01n 9/36

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Shigeio Kishino, Kozo Shiokawa, Akio Kudamatsu, Yasno Yamada

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

Środek owadobójczy i grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i grzybobójczy zawierający jako substancję czynną organiczne estry kwasu fosforowego o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 i R^2 oznaczają takie same lub różne rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, a n oznacza liczbę całkowitą 1—5.

Stwierdzono, że organiczne estry kwasu fosforowego o wzorze ogólnym 1 mają właściwości owadobójcze i grzybobójcze. Wykazują one doskonałe działanie owadobójcze, o szerokim spektrum działania. Można je stosować do zwalczania szkodliwych owadów, np. owadów o namazie gębowym ssącym i gryzącym oraz owadów atakujących rośliny. W praktyce nowe estry można stosować skutecznie jako insektycydy zwalczające owady w uprawach ryżu, na drzewach owocowych, jarzynach, np. chrząszcze, motyle, i dwuskrzydłe, oraz pasożyty roślin, np. nicienie i nicienie glebowe.

Ponadto estry te wykazują doskonałe działanie grzybobójcze oraz właściwości hamowania rozwoju grzybów fitopatogennych i dlatego można je stosować także do zwalczania różnych gatunków fitopatogennych grzybów. Estry te można stosować skutecznie również jako fungicydy przeciwko chorobom wywołanym przez Archimycetes, Phycmycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes i Fungi imperfecti. Specyficzne i bardzo dobre działanie osiągnięto przy użyciu tych estrów przeciwko fitopatogennym grzybom ryżu, drzew owocowych i jarzyn.

Zasadnicze znaczenie dla efektu grzybobójczego mają trzy atomy chloru lub bromu lub ich mieszaniny,

2

umieszczone w położeniach 2, 4 i 5 pierścienia fenylowego we wzorze 1, ponieważ one powodują charakterystyczną aktywność grzybobójczą.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku wykazują szeroką i doskonałą aktywność biologiczną, ponieważ mają właściwości zarówno owadobójcze jak i grzybobójcze, co ma duże praktyczne znaczenie. Ponadto związki te nie zawierają metali ciężkich, np. organicznych związków rtęci, co eliminuje potrzebę usuwania pozostałości toksycznych na produktach rolniczych. Związki te są ponadto tylko bardzo mało toksyczne i nie dają objawów ostrej toksyczności jak np. Parathion w związku z czym można je korzystnie stosować w rolnictwie. Organiczne estry kwasu fosforowego według wynalazku są nowymi związkami wytwarzanymi według nowego sposobu.

Związki te można wytworzyć łatwo drogą reakcji przedstawionej schematem 1, w którym R^1 , R^2 , X i n mają wyżej podane znaczenie, M oznacza atom wodoru, atom metalu lub grupę amoniową, a Hal oznacza atom chlorowca.

Podstawniki R^1 i R^2 oznaczają zwłaszcza rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, takie jak rodnik metylowy, etylowy, n- lub izopropylowy, n-, izo-, II-rzęd. lub III-rzęd-butylowy, korzystnie metylowy, etylowy, n- lub izopropylowy, n-, izo- lub II-rzęd-butylowy, X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, np. atom chloru, bromu, fluoru lub jodu, korzystnie atom wodoru, chloru lub bromu, n oznacza liczbę całkowitą 1—5, korzystnie 1—3, M oznacza atom wodoru, grupę

amoniową, atomy metali, np. atom sodu, potasu lub litu, korzystnie atom wodoru, sodu, potasu lub grupę amoniową, a Hal oznacza atom chłonnicy, np. chloru, bromu, fluoru lub jodu, korzystnie atom chloru.

Związki te można otrzymać przez bezpośrednią reakcję związków wyjściowych lub przy zastosowaniu obojętnego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. Do tego celu stosuje się węglowodory alifatyczne lub aromatyczne, które mogą być chlorowane np. benzynę, chlorowany metylen, chloroform, czterochlorek węgla, benzen, chlorobenzen, toluen, ksylen itp.; etery np. eter etylowy, eter butylowy, dioksan, czterowodorofuran itp. i alifatyczne alkohole lub ketony o niskiej temperaturze wrzenia, metanol, etanol, izopropanol, aceton, metyloetyloketon, metyloizopropyloketon, metyloizobutyloketon itp. Można też stosować niższe nityle alifatyczne, takie jak acetonitryl, nityl kwasu propionowego itp. Reakcję tę można prowadzić w obecności substancji wiążącej kwas.

W tym celu stosuje się węglany, wodorowęglany i alkoholan metali alkalicznych, np. wodorowęglan sodu, węglan potasu i węglan sodu, metylan lub etylan potasu lub sodu, trzecie rzędowe aminy pochodne węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych albo związków heterocyklicznych, takie jak trójetylamina, dwuetyloanilina, pirydyna itp. Reakcję można prowadzić w bardzo szerokim zakresie temperatur, na przykład w zakresie 0—110°C, korzystnie 10—80°C.

Stosowany jako związek wyjściowy ester O-alkilowo-S-(2-alkoksyetylowy) halogenku kwasu tiofosforowego wytwarza się w znany sposób, np. przez reakcję estru S-(2-alkoksyetylowego) dwuhalogenku kwasu tiofosforowego z odpowiednim alkoholem w obojętnym rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku. Reakcję tę, w zależności od warunków, prowadzi się w obecności wymienionych substancji wiążących kwasy. Zamiast substancji wiążących kwasy można stosować sole metaliczne odpowiednich alkoholi. Inny sposób otrzymywania organicznych estrów kwasu fosforowego według wynalazku przedstawia schemat 2, w którym R¹, R², X, n, M i Hal mają wyżej podane znaczenie. Syntezę tę prowadzi się drogą bezpośredniej reakcji związków wyjściowych lub przy użyciu wymienionych wyżej rozpuszczalników lub rozcieńczalników. Reakcję można prowadzić w bardzo szerokim przedziale temperatur, na przykład w zakresie 0—100°C, korzystnie 30—80°C.

Stosowaną jako związek wyjściowy sól kwasu O-alkilo-O-fenyltiofosforowego o podstawionym rodniku fenylowym można wytworzyć w znany sposób, np. drogą reakcji chlorku kwasu O-alkilo-O-fenyltiofosforowego o podstawionym rodniku fenylowym z wodorotlenkiem metalu alkalicznego. Wytworzoną sól kwasu O-alkilo-O-fenyltiofosforowego o podstawionym rodniku fenylowym można wyodrębnić lub bez wyodrębnienia poddać reakcji z halogenkiem 2-alkoksyetylowym, otrzymując żądany produkt o wzorze 1.

Niżej podane przykłady bliżej objaśniają sposób otrzymywania związku stanowiącego substancję czynną środka według wynalazku.

Przykład I. Związek o wzorze 2. 32,5 g soli potasowej kwasu O-etylo-O-(2,4-dwuchlorofenyl)-tiofosforowego rozpuszcza się w 70 ml alkoholu i do roztworu dodaje się 16 g bromku 2-etoksyetylowego. Mieszaninę miesza się następnie w temperaturze 60—70°C w ciągu 3 godzin.

Wytworzoną sól nieorganiczną odsąca się. Pozostałość otrzymaną po odparowaniu alkoholu rozpuszcza się w benzenie. Roztwór benzenowy przemycza się kolejno 1% roztworem węglanu sodu i wodą i następnie osusza się nad bezwodnym siarczanem sodu. Pozostałość otrzymaną po odparowaniu benzenu oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje się 21 g estru O-etylo-O-(2,4-dwuchlorofenyl)-S-(etoksyetylowy) kwasu tiofosforowego o temperaturze topnienia 161—170°C (0,2 mm Hg; n_D²⁰ = 1,5331).

W celu wytworzenia soli potasowej kwasu O-etylo-O-(2,4-dwuchlorofenyl)-tiofosforowego o wzorze 3 rozpuszcza się 34 g wodorotlenku potasu w 200 ml wody i dodaje się do roztworu 200 ml dioksanu. Intensywnie mieszając wkrapla się w temperaturze 30—40°C 92 g chlorku O-etylo-O-(2,4-dwuchlorofenyl)-tiofosforanu. Po zakończeniu wkrapiania podnosi się stopniowo temperaturę i miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze 60—70°C w celu zakończenia reakcji. Następnie oddestylowuje się dioksan i wodę pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w acetonie i odsąca się wytworzoną sól nieorganiczną. Po odparowaniu acetonu i dodaniu do pozostałości toluenu i n-heksanu odsąca się wytworzony osad. Otrzymuje się 75 g surowych kryształów soli potasowej kwasu O-etylo-O-(2,4-dwuchlorofenyl)-tiofosforowego.

W tablicy 1 podano przykładowo związki wytworzone wyżej podanymi sposobami.

Tablica 1
Związki o wzorze 1

Związek nr	R ¹	R ²	X _n	Temperatura wrzenia (°C/mm Hg)	Współczynnik załamania (n _D ²⁰)
1	CH ₃	C ₂ H ₅	H		
2	C ₂ H ₅	CH ₃	H		
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	140-144/0,2	1,5141
4	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	H	137-142/0,05	1,5085
5	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	150-154/0,1	1,5069
6	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	H	145-150/0,05	1,5058
7	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	140-150/0,08	1,5068
8	C ₂ H ₅	CH ₃	2-Cl		
9	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	2-Cl	140-144/0,7	1,5202
10	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	2-Cl		
11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-Cl	139-143/0,15	1,5245
12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-Br		
13	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl		1,5414
14	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	151-156/0,13	1,5270

Związek nr	R ¹	R ²	X _n	Temperatura wrzenia (°C/mm Hg)	Współczynnik załamania (n _D ²⁰)
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	140-145/0,1	1,5229
16	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	4-Cl	145-150/0,1	1,5179
17	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-Cl		
18	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	4-Cl		
19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Br		
20	CH ₃	C ₂ H ₅	2,4-Cl ₂		1,5575
21	C ₂ H ₅	CH ₃	2,4-Cl ₂	145-153/0,1	1,5390
22	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2,4-Cl ₂	161-170/0,2	1,5331
23	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	2,4-Cl ₂	145-150/0,08	1,5291
24	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	2,4-Cl ₂	160-166/0,3	1,5275
25	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	2,4-Cl ₂	160-168/0,3	1,5248
26	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	2,4-Cl ₂	160-162/0,2	1,5240
27	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	2,4-Cl ₂		
28	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	2,4-Cl ₂		
29	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2,5-Cl ₂		
30	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2,4-Br ₂		
31	C ₂ H ₅	CH ₃	2,4,5-Cl ₃		
32	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2,4,5-Cl ₃	150-155/0,15	1,5461
33	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	2,4,5-Cl ₃		
34	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	2,4,5-Cl ₃		
35	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2,4,6-Cl ₃		
36	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2,5-Cl ₂ ,4-Br		

W przypadku stosowania związków o wzorze I w postaci preparatów owadobójczych lub grzybobójczych można je stosować w zależności od warunków po rozcieńczeniu wodą lub znanymi rozpuszczalnikami lub substancjami pomocniczymi lub przeprowadza się je sposobem znanym w agrotechnice w różne zestawy, np. przez zmieszanie z różnymi gazami obojętnymi, cieczami lub stałymi rozcieńczalnikami i/lub nośnikami w miarę potrzeby przy jednoczesnym użyciu substancji powierzchniowo czynnych, emulgatorów, dyspersatorów, substancji wydzielających gazy, substancji adhezyjnych itp. Jako gazowe rozcieńczalniki względnie nośniki stosuje się freon i inne substancje rozpraszające oraz gazy, które zwykle stosuje się do otrzymywania aerozoli. Jako ciekłe rozcieńczalniki i/lub nośniki, stosuje się wodę i rozpuszczalniki organiczne, korzystnie węglowodory aromatyczne, takie jak ksylen, toluen, benzen, dwumetylonafalen, aromatyczne frakcje naftowe itp., węglowodory alifatyczne, takie jak benzyna, cykloheksan, parafiny itp., chlorowane węglowodory aromatyczne lub alifatyczne, takie jak chlorobenzen, chlorek metylenu, chlorek etylenu, czterochlorek węgla itp., alkohole, takie jak metanol, etanol, propanol, butanol itp., ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, cykloheksanon itp., rozpuszczalniki o dużej polarności, np. acetonitryl, dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetylowy.

Jako stałe rozcieńczalniki lub nośniki stosuje się np. mielone naturalne minerały, takie jak atapulgit, glina, bentonit, wapień, talk, kaolin, montmorylonit, ziemia krzemkowa, węglan wapnia itp., oraz mielone syntetyczne minerały, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnieniu, tlenek glinu, krzemiany itp.

Jako substancje pomocnicze, niejonowe lub anionowe substancje powierzchniowo czynne lub emulgujące stosuje się estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, etery politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. eter alkiloaryłopoliglikolowy, alkilosulfoniany i arylosulfoniany, jako substancje dyspersujące stosuje się ługi posiarczynowe, ligninę, metylocelulozę itp.

Można też wprowadzić inne chemikalia stosowane w agrotechnice np. insektycydy, nematocydy, fungicydy

(oraz antybiotyki), herbicydy, regulatory wzrostu roślin lub nawozy.

Środki owadobójcze lub grzybobójcze według wynalazku zawierają 0,1—95% wagowych, korzystnie 0,5—90% wagowych substancji czynnej. Ilość aktywnej substancji zawartej w środkach zależy od rodzaju środka, sposobu i celu stosowania, czasu i miejsca stosowania oraz do warunków rozwoju chorób.

Substancje czynne środka według wynalazku można stosować same lub w postaci wszystkich zestawów znanych w dziedzinie chemii rolniczej, np. cieczy, emulsji, koncentratów emulsji, proszków rozpuszczalnych, proszków zwilżalnych, aerozoli olejowych, past, środków do odymiania, opylania, granulatów, pastylek lub tabletek.

Stosowanie tych związków odbywa się drogą mieszania, polewania, rozsiewania, opryskiwania mgławicowego, nawożenia, odymiania, opryskiwania, opylania i zraszania owadów, szkodliwych grzybów i/lub miejsc ich rozwoju, bezpośrednio lub za pomocą przyrządów. Substancje czynne według wynalazku można również stosować w znanym sposobie „Ultra-low-volume”. W sposobie tym zestaw zawiera do 95% wagowych substancji czynnej, ewentualnie nawet do 100% wagowych. Ilość substancji czynnej w gotowych do użycia preparatach, tak samo jak i w zestawach, waha się w bardzo szerokich granicach. Na ogół preparaty zawierają 0,005—10% wagowych, korzystnie 0,01—5,0% wagowych substancji. Dawka na jednostkę powierzchni wynosi około 15—1000 g, korzystnie 40—600 g substancji czynnej na 10 arów. Można jednak wymienioną dawkę obniżyć lub przekroczyć i niekiedy jest to nawet konieczne.

Niżej podane przykłady II—V dotyczą sposobu sporządzania preparatów, a przykłady VI—X dotyczą prób stosowania.

Przykład II. 15 części związku nr 11, 80 części mieszaniny ziemi krzemkowej i kaolinu oraz 5 części emulgatora Runnox (nazwa handlowa produktu Toho Kagaku Kogyo K. K.) zmieszano i zmieszono otrzymując proszek zwilżalny. Stosowano go po rozpuszczeniu w wodzie.

Przykład III. 30 części związku nr 22, 30 części ksyłenu, 30 części Kawakasu (nazwa handlowa produktu Kawasaki Kasei Kogyo K. K.) i 10 części emulgatora Sorpol (nazwa handlowa produktu Toho Kagaku Kogyo K. K.) zmieszano i dokładnie wymieszano w celu otrzymania koncentratu emulsji. Stosowano go po rozcieńczeniu wodą.

Przykład IV. Do mieszaniny 10 części związku nr 32, 10 części bentonitu, 78 części Zeeklitu i 2 części siarczanu ligniny dodano 25 części wody i mieszaninę dobrze ugnieciono. Tak otrzymany produkt rozdrobniono w urządzeniu rozdrabniającym na ziarna o średnicy 0,75–0,38 mm. Ziarna następnie wysuszono w temperaturze 40–50°C i otrzymano granulację.

Przykład V. 2 części związku nr 3 i 98 części mieszaniny talku i gliny dokładnie zmieszano, zmielono i stosowano w postaci preparatu do opylania.

Nowe związki według wynalazku wykazują zwiększoną skuteczność i bardzo niską toksyczność dla zwierząt ciepłokrwistych w porównaniu ze znanymi związkami o podobnej budowie i podobnym działaniu opisanymi w literaturze, co stanowi ich dużą praktyczną wartość. Niespodziewane właściwości wynikają z niżej podanych wyników prób.

Przykład VI. Próba z larwami *Prodenia litura*. Sposób przeprowadzenia próby: liście słodkiego ziemniaka zanurzano w rozcieńczonych wodnych roztworach związków o wzorze 1 o podanych stężeniach i następnie osuszono. Następnie liście umieszczono w naczynkach Petriego o średnicy 9 cm. Do każdego tak przygotowanego naczynka wprowadzono 10 larw *Prodenia litura* w 3 stadium larwalnym. Naczynka umieszczono w inkubatorze o temperaturze 28°C. Po upływie 24 godzin policzono martwe zwierzęta i ustalono śmiertelność. Wyniki prób zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Wyniki prób z larwami *Prodenia litura*

Związek czynny nr	Śmiertelność w % przy stężeniach		
	1000 ppm	300 ppm	100 ppm
1	100	80	
2	100	80	20
3	100	100	70
4	100	100	30
5	100	100	80
6	100	80	30
7	100	50	
8	100	100	90
9	100	90	30
10	100	70	10
11	100	100	90
12	100	100	90
13	100	50	
14	100	100	75
15	100	100	100
16	100	100	80
17	100	100	60
18	100	100	90
19	100	100	100
20	100	60	
21	100	100	100
22	100	100	100
23	100	100	50
24	100	100	80
25	100	100	50
26	100	50	10

c.d. tablicy 2

Związek czynny nr	Śmiertelność w % przy stężeniach		
	1000 ppm	300 ppm	100 ppm
27	100	90	40
28	100	80	30
29	100	100	100
30	100	100	60
31	100	100	90
32	100	100	100
33	100	100	50
34	100	60	
35	100	100	90
36	100	100	100
Dipterex (porównanie)	100	25	0
Lebaycid (porównanie)	30	0	0

Uwagi:

1. Numery związków w tej tablicy odpowiadają numerom związków w tablicy 1

2. Dipterex: 2,2,2-trójkloro-1-hydroksyetylofosfonian dwumetylowy

3. Lebaycid: 4-(metylotio)-3-metylofenylofosforan dwumetylowy

Przykład VII. Próba z *Hyphantria cunea*. Sposób przeprowadzania próby: liście morwy zanurzano do rozcieńczonego wodnego roztworu związku o wzorze 1 o podanym stężeniu i osuszono. Liście umieszczono w naczynkach Petriego o średnicy 9 cm. Do każdego tak przygotowanego naczynka Petriego wprowadzono po 10 larw *Hyphantria cunea* w 4 stadium larwalnym. Naczynko umieszczono w inkubatorze i pozostawiono w temperaturze 25°C.

Po upływie 24 godzin policzono martwe owady i określono śmiertelność. Wyniki podano w tablicy 3.

Tablica 3

Wyniki prób z *Hyphantria cunea*

Związek czynny	Śmiertelność w % przy stężeniu:		
	1000 ppm	300 ppm	100 ppm
3	100	100	80
5	100	100	20
8	100	100	60
11	100	100	100
12	100	100	100
13	100	90	
14	100	100	40
15	100	100	50
20	100	40	
21	100	100	60
22	100	100	100
23	100	100	100
24	100	100	100
25	100	80	
29	100	100	80
30	100	100	100
32	100	100	100
35	100	100	50
36	100	100	100
Dipterex (porównanie)	100	100	20
Lebaycid (porównanie)	90	0	0

Uwaga: numery związków odpowiadają numerom związków w tablicy 1.

Przykład VIII. Próba z *Chilo suppressalis*. Sposób przeprowadzenia próby: do ryżu będącego w stadium pączkowania wsadzonego do doniczek o średnicy 12 cm wprowadzono jaja *Chilo suppressalis*. Po upływie 7 dni po wylęgu jaj wprowadzono za pomocą opryskiwania rozcieńczony wodny roztwór związku o wzorze 1 w ilości 40 ml/doniczkę otrzymany z koncentratu emulsji. Doniczki wstawiono do szklarni i po 3 dniach od traktowania ustalono ilość martwych i żywych owadów na łodygach ryżu i obliczono śmiertelność. Wyniki podano w tablicy 4.

Tablica 4
Wyniki próby z *Chilo suppressalis*

Związek czynny nr	Stężenie związku czynnego w ppm	Śmiertelność w %
3	250	100
5	250	100
8	250	100
11	250	100
12	250	100
15	250	100
19	250	100
21	250	97,4
22	250	100
24	250	100
29	250	100
32	250	100
36	250	100
Dipterex (porównanie)	250	95
Lebaycid (porównanie)	250	100

Uwaga: numery związków w tablicy odpowiadają numerom związków w tablicy 1.

Przykład IX. Próba z dorosłymi muchami domowymi. Sposób przeprowadzenia próby: 1 ml rozcieńczonego roztworu związku o wzorze 1 namieszono w podanym stężeniu na bibułę filtracyjną, którą umieszczono w naczynku Petriego o średnicy 9 cm. Do tak przygotowanego naczynka wprowadzono 10 dorosłych samicek muchy domowej (*Musca domestica*) i umieszczono w inkubatorze o temperaturze 28°C. Po upływie 24 godzin policzono martwe owady i oznaczono śmiertelność. Wyniki podano w tablicy 5.

Tablica 5
Wyniki próby z dorosłymi muchami domowymi

Związek czynny nr	Śmiertelność w % przy stężeniu	
	1000 ppm	100 ppm
3	100	100
5	100	90
6	100	80
8	100	90
10	100	100
11	100	100
12	100	100
13	100	100
14	100	90

Związek czynny nr	Śmiertelność w % przy stężeniu	
	1000 ppm	100 ppm
15	100	100
16	100	100
19	100	100
20	100	100
21	100	100
22	100	100
23	100	100
24	100	100
25	100	100
29	100	100
30	100	100
32	100	100
35	100	100
36	100	100
Dipterex (porównanie)	100	100

Uwaga: numery związków w tej tablicy odpowiadają numerom związków w tablicy 1.

Przykład X. Próba z prusakiem (*Blattella germanica*). Próbę przeprowadzono według przykładu IX. Wyniki zestawiono w tablicy 6.

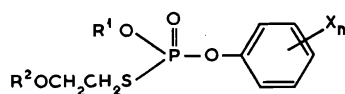
Tablica 6
Wyniki prób z prusakiem

Związek czynny nr	Śmiertelność w % przy stężeniu	
	1000 ppm	100 ppm
3	100	70
5	100	70
8	100	100
11	100	100
12	100	100
13	100	100
15	100	100
19	100	100
22	100	100
24	100	100
29	100	100
32	100	100

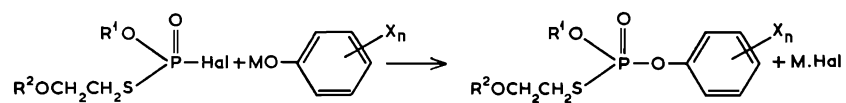
Uwaga: numery związków w tablicy 6 odpowiadają numerom związków w tablicy 1.

Zastrzeżenie patentowe

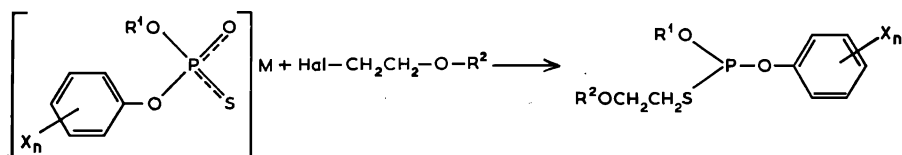
Środek owadobójczy i grzybobójczy, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera organiczne estry kwasu fosforowego o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ i R² oznaczają takie same lub różne rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, a n oznacza liczbę całkowitą 1—5.



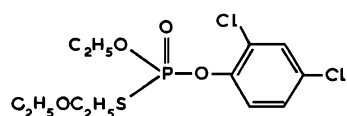
WZÓR 1



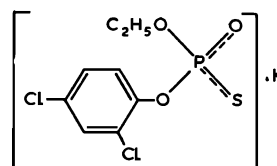
SCHEMAT 1



SCHEMAT 2



WZÓR 2



WZÓR 3

