

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41564

Kl.12 O, 5/04

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc
Paryż, Francja

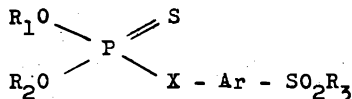
Sposób wytwarzania pochodnych fosforowych o właściwościach owadobójczych

Patent trwa od dnia 6 marca 1956 r.

Pierwszeństwo: dnia 12 marca 1955 r. /Francja/.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pochodnych fosforowych o właściwościach owadobójczych.

Nowe pochodne fosforowe odpowiadają wzorowi ogólnemu

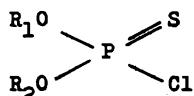


I

w którym I oznacza atom tlenu lub siarki, Ar - resztę fenylenową, ewentualnie podstawioną jednym lub kilkoma atomami chlorowca albo niższymi grupami alkilowymi, alkiloksylowymi lub nitrowymi R₁ i R₂ są identyczne lub różne i oznaczają każdy niższą grupę alkilową, a R₃ oznacza resztę alifatyczną nasyconą lub nienasyconą, zawierającą więcej niż cztery atomy węgla w cząsteczce /np. resztę węglowodorową ewentualnie podstawioną przez jeden lub kilka grup wodorotlenowych lub atomów chlorowca/ lub też resztę fenylową, ewentualnie podstawioną przez jeden lub kilka atomów chlorowca lub niższymi grupami alkilowymi, alkiloksylowymi lub nitrowymi. Reszta - SO₂R₃ może się znajdować w

położeniu orto, meta lub para. Pod określeniem, reszta niższe grupy alkilowe lub niższe grupy alkiloksyłowe rozumieć należy grupy alkilowe i alkiloksyłowe nie zawierające więcej aniżeli cztery atomy węgla.

Sposobem według wynalazku nowe te związki otrzymuje się poddając reakcji chlorotiofosforany o wzorze ogólnym



II

z fenolem lub tiofenolem o wzorze ogólnym $HX-Ar-SO_2R_3$, w których to wzorach X , Ar , R_1 , R_2 i R_3 mają znaczenie jak wyżej.

Reakcję przeprowadza się najlepiej w środowisku rozpuszczalnika organicznego w temperaturze umiarkowanej, to znaczy w temperaturze niższej od $150^{\circ}C$, w obecności zasadowego czynnika kondensującego. Według najkorzystniejszego sposobu przeprowadzania reakcji, jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol alifatyczny /najlepiej alkohol metylowy lub etylowy/, albo keton alifatyczny /najlepiej aceton lub keton metylo-etylowy/, albo też węglowodór chlorowany, a jako alkaliczny czynnik kondensujący -- metal alkaliczny lub jego związki /wodorotlenek, wodorek, amidek, węglan, alkoholian lub pochodne organometaliczne/.

Nowe pochodne fosforowe okazały się nadzwyczaj skutecznymi środkami owadobójczymi. Można je stosować we wszelkich postaciach fizycznych normalnie stosowanych dla produktów owadobójczych, najczęściej w mieszaninie z jednym lub kilkoma środkami rozcieńczającymi. Wynalazek dotyczy również składu mieszanin owadobójczych, zawierających omawiane nowe pochodne. Mieszaniny mogą być stałe, gdy jako środek rozcieńczający stosuje się odpowiedni środek stały, dający się sproszkować, jak talk, glinę, kaolin, bentonit, wapno, węglan magnezowy, żel krzemionkowy, fosforan trójwapniowy, pył korkowy, przy czym ilość pochodnej fosforowej w mieszaninie wynosi, najlepiej 0,05 - 5% w odniesieniu do wagi mieszaniny. Zamiast środka rozcieńczającego stałego, można też stosować ciecz, w której rozpuszcza się lub rozprasza pochodną fosforową, przy czym ilość produktu fosforowego waha się najlepiej od 0,05% do 1,01% w odniesieniu do wagi mieszaniny. Mieszanina może zatem mieć postać aerosolu, zawiesiny, emulsji lub roztworu w środowisku organicznym lub wodno-organicznym, np. w węglowodorze aromatycznym jak toluen lub ksylen lub w oleju mineralnym, zwierzęcym lub roślinnym albo też w mieszaninie powyższych rozpuszczalników. Mieszaniny w postaci rozproszyn, roztworów lub emulsji mogą zawierać czynnik zwilżający, rozpraszający lub emulgujący typu jonowego lub niejonowego, np. sulforocyjany, czwartorzędowe pochodne amoniowe lub produkty o podstawie kondensatów tlenu etylenu, jak kondensaty tlenu etylenu z oktylofenolem lub estry kwasów tłuszczowych auhydrosorbitolów, prze-

prowadzone w stan rozpuszczalny przez eteryfikację wolnych reszt wodorotlenowych za pomocą tlenku etylenu. Korzystniej jest stosować czynniki typu niejonowego, ponieważ nie są one wrażliwe na elektrolity. Chcąc wytworzyć emulsję, można stosować pochodne fosforowe w postaci koncentratów dających się samoczynnie emulgować, zawierających czynną substancję rozpuszczoną w czynniku rozpraszającym lub w rozpuszczalniku zgodnym z wymienionym czynnikiem, przy czym zwykły dodatek wody umożliwia uzyskanie mieszanin gotowych do praktycznego zastosowania.

Mieszaniny stałe przygotowuje się najlepiej przez rozdrobnienie pochodnej fosforowej ze stałym rozcieńczalnikiem lub przez impregnację stałego rozcieńczalnika roztworem pochodnej fosforowej w lotnym rozpuszczalniku, odparowanie rozpuszczalnika i, o ile to konieczne, rozdrobnienie produktu, by uzyskać proszek.

Nowe związki można też stosować w mieszaninie z innymi środkami owadobójczymi.

Stwierdzono, że niektóre z nowych pochodnych są czynne nie tylko względem ruchomych postaci owadów, lecz działają również zabójczo na ich jajeczka. W szczególności stwierdzono, że dwuetylotiofosforan 3-chloro- 4-metanosulfonylofenylowy i dwuetylotiofosforan 4-metanosulfonylofenylowy wykazują dużą aktywność pajakobójczą i jajobójczą, przy czym pierwszy z tych produktów jest korzystniejszy ze względu na jego słabą toksyczność w stosunku do człowieka.

Podane w dalszym ciągu przykłady, wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do zawiesiny 13,8 g węglanu potasowego 200 ml metyloetyloketonu dodaje się w jednej porcji 17,2 g 4-metanosulfonylofenolu /Burdwell i Cooper - Am.Soc.44, 1058 /1952/ / a następnie, w ciągu 10 minut, 18,9 g chlorotiofosforanu dwuetylowego.

Następnie miesza się przez 10 minut, po czym ogrzewa do temperatury 50°C, w której to temperatura utrzymuje się mieszaninę reakcyjną przez 5 godzin.

Zimną mieszaninę poreakcyjną wyciąga się za pomocą 50 ml wody destylowanej. Warstwę organiczną oddziela się i suszy węglanem potasowym. Po odsączeniu stęża się produkt, ogrzewając go do temperatury 60 - 70°C pod ciśnieniem 20 - 30 mm słupa rtęci. Oleistą pozostałość rozpuszcza się w 100 ml benzenu i przemywa raz 25 ml 10%-owego roztworu węglanu potasowego, a następnie trzy razy 25 ml wody. Po wysuszeniu węglanem potasowym i przesączeniu produkt stęża się w temperaturze 70 - 80°C pod ciśnieniem 20 - 30 mm słupa rtęci, a pod koniec w temperaturze 80 - 90°C pod ciśnieniem 1 mm słupa rtęci. Pozostaje żółty olej o wadze 29 g. Analiza tego produktu wykazuje, że chodzi tu o dwuetylotiofosforan 4-metanosulfonylofenylowy.

Przykład II. Zawiesinę 17,2 g 4-metanosulfonylofenolu i 14 g węglanu pota-

sowego w 100 ml metyloetyloketonu ogrzewa się do temperatury 65°C. W tej temperaturze dodaje się 16,1 g chlorotiofosforanu dwumetylowego w ciągu mniej więcej 5 minut, a następnie ogrzewa w tej samej temperaturze przez 5 godzin.

Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej oddziela się utworzone sole przez odsączenie. Lekko zabarwiony przesącz wstrząsa się przez 1/2 godziny z 14 g węglanu potasowego.

Po przesączeniu część ciekłą stęży się pod ciśnieniem 20 - 30 mm słupa rtęci, ogrzewając ją do temperatury około 40 - 50°C. Otrzymuje się oleisty lekki produkt ważący 28 g, którego analiza wykazuje, że chodzi o dwumetylotiofosforan 4-metanosulfonylofenylowy.

Przykład III. Mieszaninę sporządzoną z 17,2 g 4-metanosulfonylofenolu, 13,8 g węglanu potasowego i 25,0 ml metyloetyloketonu, ogrzewa się do temperatury 65°C i dodaje 21,6 g chlorotiofosforanu dwuizopropylowego w ciągu około 5 minut, po czym ogrzewa się dalej przez 6 godzin.

Po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej oddziela się utworzone sole przez odsączenie. Przesącz wstrząsa się przez 1/2 godziny z 14 g węglanu potasowego. Po odsączeniu rozpuszczalnik odpędza się pod zmniejszonym ciśnieniem /20-25 mm słupa rtęci/, ogrzewając mieszaninę do temperatury 50 - 60°C. Oleistą pozostałość o wadze 37 g rozpuszcza się w 200 ml benzenu. Roztwór ten przemywa się trzykrotnie 35 ml wody, suszy nad bezwodnym chlorkiem wapniowym i zagęszcza pod ciśnieniem 20 - 25 mm słupa rtęci, ogrzewając do temperatury 70 - 80°C. Pozostaje lepki olej, ważący 32 g, którego analiza wykazuje, że chodzi o dwuizopropylotiofosforan 4-metanosulfonylofenylowy.

Przykład IV. Do zawiesiny 20,6 g 4-chlorometanosulfonylofenolu, 13,8 g węglanu potasowego i 0,5 g sproszkowanej miedzi w 150 ml metyloetyloketonu dodaje się w przeciągu około 5 minut 18,9 g chlorotiofosforanu dwumetylowego, po czym mieszaninę wstrząsa się przez godzinę w zwykłej temperaturze. Następnie ogrzewa się ją przez 5 godzin w temperaturze 45 - 50°C. Po ochłodzeniu roztwór przesącza się, traktuje węglem odbarwiającym i zagęszcza w temperaturze 50 - 60°C pod ciśnieniem 20 - 30 mm słupa rtęci. Otrzymuje się żółto zabarwiony olej, ważący 26 g, którego analiza wykazuje, że chodzi o dwumetylotiofosforan 4-chlorometanosulfonylofenylowy.

Przykład V. 16,1 g chlorotiofosforanu dwumetylowego dodaje się w ciągu około 5 minut do zawiesiny 20,7 g 4-chlorometanosulfonylofenolu, 14 g węglanu potasowego i 0,5 g sproszkowanej miedzi w 150 ml metyloetyloketonu. Po zakończeniu dodawania, wstrząsa się całość przez 2 godziny w temperaturze pokojowej /25°C/, a następnie ogrzewa przez godzinę do temperatury 45 - 50°C. Po oziębieniu i oddzieleniu soli przez odsączenie stęży się roztwór pod ciśnieniem 20 - 30 mm słupa rtęci, ogrzewając go do temperatury 40 - 50°C. Oleista pozostałość krystalizuje przy oziębieniu /32 g/. Pozostałość tę rozpuszcza się w 75 ml wrzącego alkoholu etylowego. Po przesączeniu oziębia się i osusza utworzone białe kryształy. Otrzymuje się 28,5 g dwumetylotiofosforanu 4-chlorometanosulfonylofenylowego, który topi się w temperaturze około 95°C

/Kofler/.

Przykład VI. Do zawiesiny 20,6 g 4-chlorometanosulfonylofenolu, 13,8 węglanu potasowego i 0,5 g sproszkowanej miedzi w 250 ml metyloetyloketonu dodaje się w ciągu 5 minut 21,6 g chlorotiofosforanu dwuizopropylowego i wstrząsa w zwykłej temperaturze przez 5 godzin. Następnie mieszaninę ogrzewa się przez 2 godziny w temperaturze 50 - 60°C, po czym pozwala się jej ostygnąć i ciecz oddziela przez odsączenie. Po odpędzeniu rozpuszczalnika pod ciśnieniem 20 - 30 mm słupa rtęci w temperaturze 50 - 60°C pozostaje lepki olej, ważący 36,5 g, którego analiza wykazuje, że chodzi o dwuizopropylotiofosforan 4-chlorometanosulfonylofenylowy.

4-chlorometanosulfonylofenol, służący jako surowiec w przykładach IV, V i VI przygotowuje się według przepisu Barbier, Rumpf et Muterel /Bull.Soc. Chim. Biol. 34, 1005 /1952/ /. Topi się on w temperaturze 111°C.

Przykład VII. Zawiesinę 20,7 g 3-chloro-4-metanosulfonylofenolu i 13,8 g węglanu potasowego w 250 ml metyloetyloketonu ogrzewa się do temperatury około 55 - 60°C. Następnie dodaje się w ciągu 5 minut około 19 g chlorotiofosforanu dwuetylowego i utrzymuje temperaturę około 60°C przez 6 godzin po zakończeniu dodawania. Po pozostawieniu mieszaniny reakcyjnej przez noc w spokoju, sól odsącza się, a ciecz zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem /20 - 30 mm słupa rtęci/ ogrzewając do temperatury 50 - 60°C. Pozostały olej /40 g/ rozpuszcza się w 150 ml benzenu i przemywa trzykrotnie 100 ml wody. Po wysuszeniu nad węglanem potasowym odpędza się benzen. Pozostaje olej o wadze 31 g, którego analiza wykazuje, że chodzi tu o dwuetylotiofosforan 3-chloro-4-metanosulfonylofenylowy.

3-chloro-4-metanosulfonylofenol, który topi się w temperaturze 118°C, przygotowuje się działając kwasem bromowodorowym na 3-chloro-4-metanosulfonyloanizol, analogicznie jak w przypadku 4-metanosulfonylofenolu według Burdwell i Cooper /J.Am.Chem.Soc. 74, 1058 /1952/ /.

3-chloro-4-metanosulfonyloanizol, który topi się w temperaturze 83°C /Kofler/, otrzymuje się przez metylowanie 2-chloro-4-metoksytiofenolu i utlenienie za pomocą znanych metod otrzymanego pośrednio 4-metylmerkapto-3-chloroanizolu. Ten ostatni stanowi ciecz wrzącą w temperaturze 116-117°C pod ciśnieniem 2,5 mm słupa rtęci.

2-chloro-4-metoksytiofenol, wrzący w temperaturze 85 - 87°C pod ciśnieniem 0,8 mm słupa rtęci, przygotowuje się wychodząc z 2-chloro-4-metoksyaniliny /Hogdson et Handley - Chem.Soc. 1926, 543/ przez duazowanie i sprzęganie otrzymanego związku duazowego z etyloksantogenianem potasowym analogicznie jak w przypadku otrzymywania 2,4-dwuchlorotiofenolu z 2,4-dwuchloroaniliny według Jonssona, Milssona i Burstroma /Act.Chem.Scand. 6, 993 /1952/ /.

Przykład VIII. Zawiesinę 20,7 g 2-chloro-4-metanosulfonylofenolu, 13,8 g węglanu potasowego i 0,5 g sproszkowanej miedzi w 250 ml metyloetyloketonu ogrzewa się do temperatury 55 - 60°C. W ciągu około 5 minut dodaje się 19 g

chlorotiofosforanu dwuetylowego i utrzymuje się mieszaninę w temperaturze około 50°C przez 3 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną zostawia się w spokoju przez noc, odsącza sól i zagęszcza roztwór pod ciśnieniem 20 - 30 mm słupa rtęci, ogrzewając go do temperatury 50 - 60°C. Oleistą pozostałość rozpuszcza się w 150 ml benzenu i przemywa trzykrotnie 100 ml wody. Po osuszeniu węglanem potasowym odpędza się benzen. Pozostaje oleista ciecz ważąca 32 g, której analiza wykazała, że chodzi tutaj o dwuetylotiofosforan 2-chloro-4-metanosulfonylofenylowy.

2-chloro-4-metanosulfonylofenol, który topi się w temperaturze 169°C /Kofler/, przygotowuje się działając kwasem bromowodorowym na 2-chloro-4-metanosulfonyloanizol, jak to podano w przykładzie VII.

2-chloro-4-metanosulfonyloanizol, który topi się w temperaturze 112°C /Kofler/, przygotowuje się przez metylowanie kwasu 3-chloro-4-metoksybenzenosulfinowego /temperatura topnienia 110°C/ siarczanem metylu według metody. Kwas 3-chloro-4-metoksybenzenosulfinowy przygotowuje się przez zredukowanie siarczynem sodowym 3-chloro-4-metoksybenzenosulfochloru /Child - J. Che., Soc. 1932, 715/.

Przykład IX. Do zawiesiny 13,8 g węglanu potasowego w 150 ml metyloetyloketonu dodaje się w jednej porcji 20,7 g 3-chloro-4-metanosulfonylofenolu i 0,5 g sproszkowanej miedzi. Następnie dodaje się po kropli w ciągu mniej więcej 10 minut 16,1 g chlorotiofosforanu dwuetylowego i miesza się przez 5 godzin w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się w spokoju przez noc, po czym ogrzewa się ją do temperatury 40 - 50°C przez 3 godziny.

Po oddzieleniu soli przez odsączenie zagęszcza się roztwór pod ciśnieniem 20 - 30 mm słupa rtęci, ogrzewając go do temperatury 40 - 50°C. Pozostałość ważąca 32 g poddaje się krystalizacji przez oziębienie.

Przez ponowną krystalizację z alkoholu etylowego otrzymuje 22 g dwuetylotiofosforanu 3-chloro-4-metanosulfonylofenylowego, topiącego się w temperaturze 60 - 62°C /Kofler/.

Przykład X. Do zawiesiny 13,8 g węglanu potasowego w 150 ml metyloetyloketonu dodaje się w jednej porcji 23,4 g 4-benzenosulfonylofenolu i 0,5 g sproszkowanej miedzi. Następnie dodaje się 18,9 g chlorotiofosforanu dwuetylowego w ciągu 10 minut. Mieszaninę wstrząsa się w temperaturze pokojowej przez 3 godziny, po czym ogrzewa się ją do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny. Po oziębieniu i oddzieleniu soli roztwór zagęszcza się pod ciśnieniem 20 - 30 mm słupa rtęci, w temperaturze 40 - 50°C. Pozostaje lepka pozostałość ważąca 32 g, której analiza wykazuje, że chodzi tu o dwuetylotiofosforan 4-benzenosulfonylofenylowy.

4-benzenosulfonylofenol, który służy jako surowiec, przygotowuje się według Ullmana /Ber. 34, 1153 /1901/ /.

Przykład XI. Do zawiesiny 13,8 g węglanu potasowego w 150 ml metyloetyloke-

tonu dodaje się w jednej porcji 18,6 g 2-metylo-4-metanosulfonylofenolu i 0,5 g sproszkowanej miedzi. Następnie wlewa się w ciągu 5 minut 18,5 g chłotiofosforanu dwuetylowego. Po wstrząsaniu przez dwie godziny w temperaturze pokojowej mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 60°C przez 1 godzinę. Po oziębieniu odsącza się sole i stęża roztwór pod ciśnieniem 20 - 30 mm słupa rtęci, ogrzewając go do temperatury 50 - 60°C. Pozostaje oleista pozostałość ważąca 28 g, której analiza wykazuje, że chodzi tu o dwuetylotiofosforan 2-metylo-4-metanosulfonylofenylowy.

2-metylo-4-metanosulfonylofenol, który topi się w temperaturze 122°C, przygotowuje się przez odmetylowanie 2-metylo-4-metanosulfonyloanizolu za pomocą kwasu bromowodorowego analogicznie jak w przypadku wytwarzania 4-metynosulfonylofenolu według Burdwell'a i Cooper'a /J.Am.Chem.Soc. 74, 1058, /1952/.

2-metylo-4-metanosulfonyloanizol /o temperaturze topnienia 64 - 65°C/ przygotowuje się przez metylowanie za pomocą siarczanu metylu kwasu 3-metylo-4-metoksybenzenosulfonowego /temperatura topnienia 69 - 70°C/, który otrzymuje się przez redukcję 3-metylo-4-metoksybenzenosulfochloru /Child, J.Chem. Soc. 1932, 715 - 720/ stosując siarczyn sodowy według zwykłej metody.

Przykład XII. 1 g dwuetylotiofosforanu 4-metanosulfonylofenylowego rozpuszcza się w 5 ml acetonu i dodaje 2 ml toluenu i 1,5 niejonowego środka emulgującego. Po zmieszaniu dopełnia się do 10 ml acetonem. Otrzymuje się w ten sposób 10%-owy roztwór dwuetylotiofosforanu 4-metanosulfonylofenylowego. Ten roztwór można zamienić w emulsję przez dodanie wody. W celu otrzymania, np. emulsji 0,05%-owej, miesza się 1 ml 10%-owego roztworu z 200 ml wody.

Zastępując aceton przez dwumetyloformamid otrzymuje się również roztwór dwuetylotiofosforanu 4-metanosulfonylofenylowego, który można przemienić w emulsję wodną.

Przykład XIII. Mieszaninę dwóch części czynnej substancji i 98 części ziemi okrzemkowej rozdrabnia się dokładnie aż do uzyskania proszku, w którym substancja czynna jest równomiernie rozproszona. Tak przygotowany proszek użyć można jako taki na czerwone pająki.

Przykład XIV. Przygotowuje się koncentrat dający się samoczynnie emulgować i zawierający

substancji czynnej 10 g

acetonu 25 g

Scurolu "O" /polimer tlenku etylenu

zawierający 10 cząsteczek tlenku etylenu na 1 cząsteczkę

oktylofenolu/ 10 g

dwumetyloacetonilokarbinolu 50 ml

Przed użyciem koncentrat ten rozcieńcza się wodą, ażeby uzyskać stężenia od 5 - 100 g na hektolitr.

Przykład XV. Przygotowuje się koncentrat zawierający:

substancji czynnej 10 g

ksylenu	25 g
"Tween 80"	10 g
dwumetyloacetonylokarbonilu	50 ml

Ten koncentrat stosuje się w ten sposób jak wymieniony w przykładzie

XIV.

Przykład XVI. 5 części czynnej substancji rozpuszcza się w 25 częściach acetonu i tak otrzymanym roztworem nasycą się 95 części talku. Aceton odparuje się w próżni. Otrzymany w ten sposób proszek stosować można bezpośrednio lub po zawieszeniu go w wodzie.

Przykład XVII. Mieszaninę 2 części wagowych dwumetylotiofosforanu 4-metanosulfonylofenylowego, 3 części wagowych czynnika emulgującego i 95 części wagowych talku rozdrabnia się dokładnie aż do uzyskania proszku, w którym substancja czynna jest równomiernie rozproszona. Tak otrzymany proszek stosuje się albo jako taki, albo po zawieszeniu go w wodzie.

Sposoby podane w przykładach XIII, XIV, XV, XVI i XVII stosować można do przygotowywania mieszanek owadobójczych z jakichkolwiek pochodnych fosforowych wymienionych w przykładach I - II.

Przykład XVIII. Przygotowuje się dwie wodne emulsje na podstawie produktu według przykładu II, zawierające odpowiednio 100 mg/litr i 50 mg/litr wymienionego produktu. Dwie inne emulsje wodne o tym samym stężeniu przygotowuje się, wychodząc z produktu według przykładu VII.

Krażki z liści fasoli zaatakowanych przez czerwone pajaki /Tetranychus telarius/ zanurza się przez określony czas /10 sekund/ w wodnej emulsji produktu poddawanej badaniu. Gdy krażki liści traktowanych wyschną, nakleja się je za pomocą gumy arabskiej na płytę szklaną. Wszystkie ruchome postacie /gąsienice w wszelkich stadiach, owady dojrzałe/ zabija się za pomocą szklanej igły i oblicza się nienaruszone jajka, przy czym okrąża się krażki pierścieniem z wazeliny.

Płytki pozostawia się w pomieszczeniu wilgotnym o stałej temperaturze i w 10 dni po traktowaniu określa się procent wylęgów, odnosząc ilość schwytych gąsienic w wazelinie do ilości początkowej jajek.

Produkty z przykładów II i VII dały następujące wyniki.

Przy stężeniu 100 mg/litr: śmiertelność jajek 100%

Przy stężeniu 50 mg/litr: śmiertelność jajek 90%

Przykład XIX. Przygotowuje się serię roztworów o stężeniach od 100 - 200 mg/litr, wychodząc z produktów według przykładów III, IV, V i VII, to znaczy łącznie 8 roztworów. Całkowite łądygi fasoli zasadzonych w doniczkach, posiadające dwa liścienie i pierwszy prawdziwy liść dobrze rozwinięty, zarazają się za pomocą "Tetranychus telarius" i umieszcza na płycie obrotowej. Traktowania uskutecznią się przez rozpylanie roztworów za pomocą metalicznego rozpylacza. Co dwa dni pobiera się pewną ilość liści i określa liczbę martwych dojrzałych pajaków i nieżywych gąsienic na płaszczyźnie liścia, otrzymując

w ten sposób procent śmiertelności.

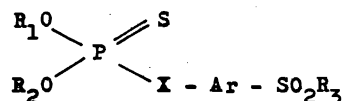
Poprawione procenty śmiertelności, uzyskane z rozmaitymi produktami, opisanymi w zgłoszeniu, podane są w następującej tablicy:

Numer przykładu	Stężenie mg/litr	procenty śmiertelności					
		3 dzień			7 dzień		
		A	L ₈	L ₆	A	L ₈	L ₆
Przykład III	100	10	50	50	20	20	20
	200	70	80	30	40	50	20
Przykład IV	100	80	80	50	90	80	30
	200	80	80	60	95	100	50
Przykład V	100	100	100	100	100	100	90
	200	100	100	100	100	100	100
Przykład VII	100	100	100	100	100	100	80
	200	100	100	100	100	100	95

A = owady dojrzałe, L₈ - gąsienice we wszelkich stadiach o 8 nóżkach, L₆ = gąsienice w pierwszym stadium o 6 nóżkach.

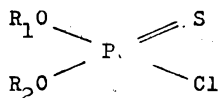
Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania pochodnych fosforowych o właściwościach owadobójczych, o wzorze ogólnym



w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, Ar - resztę fenylenową, ewentualnie podstawioną jednym lub kilkoma atomami chlorowca albo niższymi grupami alkilowymi, alkiloksylowymi lub nitrowymi, R₁ i R₂ są identyczne lub różne i oznaczają każdy niższą grupę alkilową, a R₃ oznacza resztę alifatyczną, nasyconą lub nienasyconą, o 1-4 atomach węgla, lub też resztę fenylową ewentualnie podstawioną przez jeden lub kilka atomów chlorowca lub niższymi grupami alkilowymi, alkiloksylowymi lub nitrowymi, zna-

mienny tym, że poddaje się reakcji chlorotiofosforany o wzorze ogólnym



z fenolem lub tiofenolem o wzorze ogólnym $\text{HX-Ar-SO}_2\text{R}_3$ w środowisku rozpuszczalnika organicznego, w umiarkowanej temperaturze i w obecności zasadowego czynnika kondensującego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się alkohole alifatyczne, ketony alifatyczne lub chlorowane węglowodory.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako zasadowe czynniki kondensujące stosuje się metale alkaliczne lub ich wodorotlenki, wodoroki, amidki, węglany, alkoholany lub pochodne metaloorganiczne.

S o c i é t é d e s U s i n e s
C h i m i q u e s R h ô n e - P o u l e n c

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych