



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 451,9/36

Zgłoszono: 13.IV.1970 (P 139 996)

Pierwszeństwo: 14.IV.1969 Republika
Federalna
Niemiec

MKP A01n 9/36

Opublikowano: 15.07.1974

Współtwórcy wynalazku: Gerhard Schrader, Ingeborg Hammann, Bernhard Homeyer

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer, Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Niemiecka Republika Federalna)

Środek owadobójczy i roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i roztoczobójczy zawierający jako składnik czynny nowe estry fenyłowe kwasu amidotiofosforowego.

W niemieckim opisie patentowym nr 814 152 opisano między innymi ester etylowy kwasu N,N-dwumetylo-amido-0-etylofosforylosalicylowego lub bis-(N,N-dwumetylo)-amidofosforylosalicylowego. Według niemieckiego opisu patentowego nr 811 514 powyższe związki nadają się do aktywnego i pasywnego zwalczania owadów o narządzie gębowym ssącym i gryzącym. Ponadto z publikacji „R.L. Metcalf: Organic Insecticides”, Interscience Publishers, New York 1955, znane są estry 0,0-dwualkilotiofosforylowe kwasu salicylowego oraz ich działanie owadobójcze i toksyczne.

Stwierdzono, że estry kwasu amidotiofosforowego o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, R' oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierający 1—6 atomów węgla lub rodnik cykloalkilowy o 3—6 atomach węgla, R'' oznacza atom chlorowca lub niższy rodnik alkilowy, niższą grupę alkilową, alkilosulfoksyłową lub alkilosulfonyłową i R''' oznacza atom wodoru, atom chlorowca lub niższy rodnik alkilowy, przy częściowo nieznacznej fitotoksyczności wykazują doskonałe, szybko następujące i długo utrzymujące się, działanie owadobójcze i roztoczobójcze. Stosować je można z dobrym wynikiem w ochronie roślin do zwalczania szkodliwych owadów o narządzie gębowym ssącym i gryzącym, owadów dwuskrzydłowych i znajdujących się w glebie oraz roztoczy.

2

Do owadów o narządzie gębowym ssącym, zwalczanych przez środek według wynalazku należą zasadniczo mszyce (Aphidae), np. mszyca brzoskwinio-ziemniaczana (*Myzus persicae*), mszyca trzmielinowo-burakowa (*Doralis fabae*), mszyca czeremchowo-zbożowa (*Rhopalosiphum padi*), mszyca grochowa (*Macrosiphum pisi*), mszyca smugowana (*Macrosiphum solanifolii*), dalej mszyca porzeczkowa (*Cryptomyzus korachelti*), mszyca jabłoniowo-babkowa (*Sappaphia mali*), mszyca śliwowo-trzcinowa (*Hyalopterus arundinis*), mszyca wiśniowo-przytuliowa (*Myzus cerasi*), ponadto należą czerwcowate (*Coccina*)-, np. tarcznic oleandrowiec (*Aspidiotus hederae*), misecznik (*Lecanium hesperidum*) oraz *Pseudococcus maritimus*; przylżeńce (*Thysanopetara*) np. *Hercinothrips femoralis* i pluskwiaki, np. płaszczyniec burakowy (*Piesma quadrata*, *Dysdercus intermedius*, pluskwa domowa (*Cimex lectularius*), *Rhodnius prolixus*, *Tristoma infestans*, dalej piewiki, *Euscelis bilebatus* i *Nephotettix bipunctatus*.

Do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środek według wynalazku należą przede wszystkim gąsiennice motyli (*Lepidoptera*), np. tantnis krzyżowiaczek (*Plutella maculipennis*), brudnica nieparka (*Lymantria dispar*), krupówka rudnica (*Euproctis chrysorrhoea*), prządka pierścienica (*Malacosoma neustria*) dalej piętnówka kapustówka (*Manestra brassicae*), rolnica zbożówka (*Agrotis segetum*), bielinek kapustniak (*Pieris brassicae*), piędzik przedzimek (*Cheimatobia brumata*), zwójka zieloneczka (*Tortrix viridana*), *Laphygma frugiperda*, *Prodenia litura*, dalej na-

miotnik owocowiec (*Hyponomeuta padella*), molik mączny (*Ephestia kühniella*) barciak większy (*Galleria mellonella*).

Do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środek według wynalazku należą również chrząszcze (*Coleoptera*), np. wołek zbożowy (*Sitophilus granarius* *Calandra granaria*), stonka ziemniaczana (*Leptinotarsa decemlineata*), *Gastrophysa viridula*, żaczka chrzanówka (*Phaedon cochleariae*), słodyszek rzepakowy (*Meligethes aeneus*), kistnik malinowiec, (*Byturus tomentosus*), strąkowiec fasolowy (*Bruchidius* — *Acanthoscelides obtectus*), *Dermestes frischeri*, skórek zbożowiec (*Trogoderma granarium*), trójszyk gryzący (*Tribolium castaneum*), wołek kukurydziany (*Calandra* lub *Sitophilus zeamais*), żywiak chlebowiec (*Stegobium paniceum*), mącznik młynarek (*Tenebrio molitor*), spichrzek surynamski (*Oxyzaepophilus surinamensis*), oraz gatunki żyjące w glebie, np. drutowce (*Agriotes spec.*), i chrabąszcze majowe (*Melolontha melolontha*); karaluchy, np. prusak (*Blattella germanica*), przybyszka amerykańska (*Periplaneta americana*), (*Laucophaea* lub *Rhyparobia madeirae*), karczan wschodni (*Blatta orientalis*), *Blaberus giganteus*, *Blaberus fuscus* i *Henschoutedenia flexivitta*); następnie różnoskrzydłe, np. świerszcz domowy (*Acheta domestica*); termity, np. (*Reticulitermes flavipes*), błonoskrzydłe np. mrówki, np. hurtnica pospolita (*Lasius niger*).

Do zwalczanych dwuskrzydłowych należą zasadniczo muchy, np. wywilżyna karłowka, (*Drosophila melanogaster*), owocanka południówka (*Ceratitis capitata*), mucha domowa (*Musca domestica*), mucha pokojowa (*Fennia canicularis*), *Phormia aegina*, plujka rudogłowa (*Calliphora erythrocephala*) oraz mucha kłująca (*Stomoxys calcitrans*); dalej długoczułkie, np. komary jak *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* i *Anopheles stephensi*.

Do zwalczanych roztoczy (*Acari*) należą przede wszystkim przedziorkowate (*Tetranychidae*), np. przędziorek chmielowiec (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* lub *Tetranychus urticae*), przędziorek owocowiec (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*); szpecioliowate, np. specjal porzeczkowy (*Eriophyes ribis*), dalej roztocza różnopazurowate, np. *Hemitarsonemus latus*, roztoczek truskawkowiec (*Tarsonemus pallidus*), ponadto środek według wynalazku zwalczająca kleszcze, np. *Ornithodoros moubata*.

W zależności od celu stosowania nowe substancje czynne można przeprowadzić w znane zestawy, np. roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Zestawy otrzymuje się w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozrzedzalnikami to jest ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub nośnikami, ewentualnie przy stosowaniu substancji powierzchniowo czynnych jak emulgatory i/lub dyspergatory, przy czym w przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika, ewentualnie stosuje się rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze.

Jako ciekłe rozpuszczalniki można zasadniczo stosować związki aromatyczne, np. ksylen, benzen, chlorowane związki aromatyczne, np. chlorobenzeny; parafiny, np. frakcje ropy naftowej; alkohole, np. metanol, butanol; rozpuszczalniki o dużej polarności, np. dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę; jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, np. kaolin, tlenki glinu, talk, kreda i syn-

tetyczne mączki nieorganiczne, np. kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, krzemiany.

Jako emulgatory stosuje się niejonotwórcze i anionowe emulgatory, np. estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, etery politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. eter alkiloarylowo-poliglikolowy, alkilosulfoniany i arylosulfoniany; jako dyspergatory stosuje się ligninę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę.

Zestawy mogą stanowić mieszaniny substancji czynnych według wynalazku oraz znanych substancji czynnych. Zestawy te zawierają na ogół 0,1—95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5—90% wagowych substancji czynnej.

Stężenie substancji czynnej może wahać się w szerokich granicach. Na ogół stężenie wynosi 0,00001—20% wagowych, korzystnie 0,1—5% wagowych.

Substancje czynne można stosować same, w postaci ich zestawów lub przygotowanych z nich postaci gotowych do użycia, np. gotowych roztworów, koncentratów, emulsji, zawiesin, proszków, żwiliżających, past, proszków do sporządzania roztworów, środków do opylania i granulatów. Środek stosuje się w znany sposób, np. przez polewanie, opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, gazowanie, odymianie, rozsiewanie, opylanie itp.

Estry fenylowe kwasu amidotiofosforowego, o wzorze 1, można otrzymać z dobrymi wydajnościami w wyniku łatwej reakcji monohalogenków dwustrów 0-alkilowo-0-(2-karboalkoksyfenylowych) kwasu tiofosforowego, o wzorze ogólnym 2, w którym R, R', R'' i R''' mają wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza atom chlorowca, z amoniakiem.

Sposób wytwarzania objaśnia bliżej podany schemat reakcji, w którym R, R', R'', R''' i Hal mają wyżej podane znaczenie.

Korzystnie R oznacza niższy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, np. rodnik metylowy, etylowy, n- i izopropylowy lub butylowy, R' oznacza rodnik alkilowy o 2—6 atomach węgla, np. rodnik etylowy, n- i izopropylowy, II-rzęd- i III-rzęd-butylowy, n-heksylowy, pinakolilowy lub cykloheksylowy, R'' oznacza atom chloru, rodnik alkilowy lub grupę alkilotio, zawierającą 1—3 atomów węgla, np. rodnik metylowy, etylowy, n- i izopropylowy, grupę metylo- i etylo-, lub propylo-, R''' oznacza atom wodoru, chloru lub rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, np. rodnik metylowy, etylowy lub propylowy, a Hal oznacza przede wszystkim atom chloru lub bromu.

Stosowane do wytwarzania nowych związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku, jako związki wyjściowe, monohalogenki dwustrów 0-alkilowo-0-(2-karboalkoksyfenylowych) kwasu tiofosforowego, o wzorze 2 nie są opisane w literaturze. W skali technicznej można je łatwo wytworzyć przez reakcję dwuhalogenków estrów 0-alkilowych kwasu tiofosforowego z odpowiednimi estrami alkilowymi kwasu siarczowego podstawionymi w pierścieniu, w obecności rozpuszczalników lub rozcieńczalników, oraz przy użyciu akceptorów kwasów, głównie wodorotlenków, węglanów i alkoholów metali alkalicznych, np. wodorotlenku, metylanu lub etylanu sodu i potasu, a także trzeciorzędowych zasad, np. trójetyloaminy, dwuetyloaminy, dwumetylobenzyloaminy lub pirydyny.

Można również, zamiast użycia środków wiążących kwasy, zastosować związki wyjściowe wytworzone przez reakcję odpowiednich soli, korzystnie soli metali alkalicznych lub soli amonowych odpowiednich estrów kwasu salicylowego podstawionych w pierścieniu. Korzystnie traktuje się przy tym dwuhalogenkiem estru 0-alkilowego kwasu tiofosforowego, mieszaninę składającą się z estru alkilowego kwasu salicylowego lub odpowiedniej soli estru kwasu salicylowego, akceptora kwasu i z rozpuszczalnika, chociaż można też wprowadzać składniki i w odwrotnej kolejności.

Również reakcję monohalogenków dwuestrów 0-alkilowo-0-(2-karboalkoksyfenyloowych) kwasu tiofosforowego o wzorze 2 z amoniakiem prowadzi się korzystnie w środowisku rozpuszczalników lub rozcieńczalników, zwłaszcza wody, niżej wrzących alkoholi, np. metanolu, etanolu, propanolu i butanolu, ketonów, np. acetonu, metyloetyloketonu, metyloizopropylketonu lub metyloizobutyloketonu, nitryli, np. acetonitrylu i priopionitrylu, lub ewentualnie w obecności chlorowanych alifatycznych lub aromatycznych węglowodorów, np. chlorku metylenu i chlorku etylenu, chloroformu, czterochlorku węgla, mono- dwu- i tróchloroetyleny, benzenu, toluenu, ksylenu, chlorobenzenu i eterów, np. eteru etylowego i n-butyłowego lub dioksanu.

Sposób według wynalazku wytwarzania związków o wzorze 1 przebiega najlepiej przy stosowaniu środków wiążących kwasy, przy czym środkiem takim korzystnie jest nadmiar amoniaku. Amoniak stosuje się zarówno w postaci gazowej jak i postaci roztworu wodnego.

Reakcję prowadzić można w szerokim zakresie temperatur, na ogół pracuje się w temperaturze pokojowej lub w słabo do umiarkowanie podwyższonej, korzystnie w temperaturze 20–60°C.

Ponadto okazało się, że korzystne jest mieszanie mieszaniny związków wyjściowych przez dłuższy czas (1–12 godz.), ewentualnie przy słabym ogrzewaniu, w celu doprowadzania reakcji do końca.

Według podanego schematu reakcji potrzebne są teoretycznie równomolowe ilości związków wyjściowych. Przeróbkę mieszaniny prowadzi się w znany sposób i, w przypadku gdy proces prowadzi się w środowisku wodnym, mieszaninę rozpuszcza się w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, korzystnie w węglowodrze lub eterze, otrzymany roztwór przemywa się i po rozdzieleniu warstw oraz osuszeniu warstwy organicznej rozpuszczalnik odparowuje się, a pozostałość, jeżeli można, poddaje się destylacji frakcyjnej.

Estry fenylowe kwasu amidotiofosforowego są przeważnie bezbarwnymi lub słabo zabarwionymi olejami rozpuszczalnymi w wodzie, które przeważnie nie destylują bez rozkładu nawet pod silnie zmniejszonym ciśnieniem. W tym przypadku produkty te można uwolnić od resztek lotnych składników przez tak zwane „poddestylowanie”, to jest krótkotrwale ogrzewanie do słabo lub umiarkowanie podwyższonej temperatury i w ten sposób oczyścić.

Przykład I. Wsad 0,35-molowy: 119 g monochlorku dwuestru 0-metylowo-0-(2-karbizopropoksy-3,5-dwumetylofenyloowego) kwasu tiofosforowego rozpuszczono w 600 cm³ benzenu. Do otrzymanego roztworu wprowadzono mieszając w temperaturze 20°C (słabe ochłodzenie zewnętrzne), suchy amoniak do zakończe-

nia reakcji, po czym całość mieszało jeszcze w ciągu 1 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną przemyto dwukrotnie wodą porcjami po 30 cm³, oddzielono warstwę benzenową, osuszono nad siarczanem sodu i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość ogrzano krótko pod ciśnieniem 0,3 tor przy temperaturze łaźni wynoszącej 100°C. Otrzymano 75 g (68% wydajności teoretycznej) estru 0-metylowo-0-(2-karbizopropoksy-3,5-dwumetylofenyloowego) kwasu amidotiofosforowego, wzór 8, o współczynniku załamania światła $n_D^{24} = 1,5302$. Dla ciężaru cząsteczkowego 317 obliczono: 9,8% P, 10,1% S, 4,4% N; otrzymano: 9,6% P, 9,9% S, 4,1% N.

Monochlorek dwuestru 0-metylowo-0-(2-karbizopropoksy-3,5-dwumetylofenyloowego) (kwasu tiofosforowego) otrzymano w sposób następujący przy wsadzie 0,5-molowym: rozpuszczono 30 g wodorotlenku potasu w 300 cm³ izopropanolu i do otrzymanego roztworu dodano 104 g estru izopropylowego kwasu 4,6-dwumetylo-salicylowego ($K_{p1} = 100^\circ\text{C}$; $n_D^{24} = 1,5141$). Po dodaniu 500 cm³ benzenu utworzoną wodę oddestylowano azeotropowo pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałą sól potasową rozpuszczono w 300 cm³ acetonitrylu. Do mieszaniny reakcyjnej dodano mieszając 83 g dwuchlorku estru 0-metylowego kwasu tiofosforowego, mieszano w temperaturze 30°C w ciągu 12 godzin, po czym wsad rozcieńczono 400 cm³ benzenu. Roztwór benzenowy przemyto dwukrotnie lodową wodą porcjami po 50 cm³, następnie oddzielono i osuszono nad siarczanem sodu. Po oddestylowaniu benzenu otrzymano 119 g (71% wydajności teoretycznej) monochlorku dwuestru 0-metylowego-0-(2-karbizopropoksy-3,5-dwumetylofenyloowego) kwasu tiofosforowego, wzór 12, w postaci lekko żółtego nierozpuszczalnego w wodzie oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{22} = 1,5245$.

Przykład II. Wsad 0,35-molowy, 133 g monochlorku dwuestru 0-etylowo-0-(2-karbizopropoksy-4-metylotiofenyloowego) kwasu tiofosforowego, o wzorze 13, wytworzonego według przykładu VI przez reakcję odpowiedniej soli potasowej estru izopropylowego kwasu 5-metylotiosalicylowego z dwuchlorkiem dwuestru 0-etylowego kwasu tiofosforowego, mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze 25–30°C z 100 cm³ 25% wodnego roztworu amoniaku, następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 25 cm³ amoniaku i mieszano jeszcze w ciągu 10 godzin, po czym wsad rozpuszczono w 300 cm³ eteru, roztwór eterowy przemyto wodą, oddzielono i osuszono nad siarczanem sodu. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano 85 g (70% wydajności teoretycznej) estru 0-etylowo-0-(2-karbizopropoksy-4-metylotiofenyloowego) kwasu amidotiofosforowego o wzorze 9, w postaci żółtego rozpuszczalnego w wodzie oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{23} = 1,5678$. Dla ciężaru cząsteczkowego 349 obliczono: 8,9% P, 18,3% S, 4,0% N; otrzymano: 8,6% P, 18,0% S, 3,9% N.

Przykład III. Wsad 0,39-molowy; 149 g monochlorku dwuestru 0-etylowo-0-(2-karb.-II-rzęd.-butoksy-4-metylotiofenyloowego) kwasu tiofosforowego, o wzorze 15, zmieszano z 100 cm³ 25% roztworu wodnego amoniaku. Po 1 godzinie do mieszaniny reakcyjnej dodano jeszcze 20 cm³ wodnego roztworu amoniaku

i zmieszano w ciągu 10 godzin w temperaturze pokojowej. Mieszaninę poreakcyjną przerobiono według przykładu VII i otrzymano ester 0-etylowo-0-(2-karb.-II-rzęd.-butoksy-4-metylotiofenylowy) kwasu amidotiofosforowego o wzorze 14, w postaci żółtego, nie rozpuszczalnego w wodzie oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{22} = 1,5626$. Dla ciężaru cząsteczkowego 363 obliczono: 8,5% P, 17,6% S, 3,8% N; otrzymano: 8,3% P, 17,4% S, 3,7% N.

Przykład IV. Wsad 0,24-molowy: 95 monochloroku dwuestru 0-etylowo-0-(2-karb.-II-rzęd.-butoksy-4-metylotio-5-metylofenylowego) kwasu tiofosforowego, o wzorze 17, zmieszano z 50 cm³ 25% wodnego roztworu amoniaku, po 1 godzinie do mieszaniny reakcyjnej dodano jeszcze 10 cm³ wodnego roztworu amoniaku i mieszano jeszcze w ciągu 10 godzin w temperaturze pokojowej. Mieszaninę poreakcyjną przerobiono według przykładu VII i otrzymano 77 g (85% wydajności teoretycznej) estru 0-etylowo-0-(2-karb.-II-rzęd.-butoksy-4-metylotio-5-metylofenylowego) kwasu amidotiofosforowego, o wzorze 16, w postaci jasno-żółtego oleju nierozpuszczalnego w wodzie o współczynniku załamania światła $n_D^{22} = 1,5602$. Dla ciężaru cząsteczkowego 377 obliczono: 8,2% P, 17,0% S, 3,7% N; otrzymano: 8,6% P, 16,8% S, 3,4% N.

Przykład V. Wsad 0,45 molowy: 155 g monochloroku dwuestru 0-metylowo-0-(2-karbizopropoksy-4-chlorofenylowego) kwasu tiofosforowego o wzorze 18, wprowadzono przy mieszaniu w temperaturze 30–45°C do 100 cm³ 20% wody amoniakalnej, mieszaninę utrzymywano jeszcze w temperaturze 40°C w ciągu 1 godziny i przerobiono według przykładu VII. Otrzymano 110 g (72% wydajności teoretycznej) estru 0-metylowo-0-(2-karbizopropoksy-4-chlorofenylowego) kwasu amidotiofosforowego, o wzorze 6, w postaci jasno-żółtego nierozpuszczalnego w wodzie oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{22} = 1,5461$. Dla ciężaru cząsteczkowego 323,5 obliczono: 9,6% P, 9,9% S, 4,3% N, 11,0% Cl; otrzymano: 9,4% P, 9,7% S, 4,7% S, 11,4% Cl.

Przykład VI. Wsad 0,22-molowy: 77 g monochloroku dwuestru 0-metylowo-0-(2-karbizopropoksy-5-chlorofenylowego) kwasu tiofosforowego o wzorze 19 wprowadzono mieszając w temperaturze 25–30°C do 60 cm³ 20% wody amoniakalnej. Całość mieszano jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze 35–40°C i przerobiono według przykładu VII. Otrzymano 53 g (74% wydajności teoretycznej) estru 0-metylo-0-(2-karbizopropoksy-5-chlorofenylowego) kwasu amidotiofosforowego, o wzorze 7, w postaci żółtego nierozpuszczalnego w wodzie oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{22} = 1,5389$. Dla ciężaru cząsteczkowego 323,5 obliczono: 9,6% P, 9,9% S, 4,3% N, 11,02 Cl; otrzymano: 9,8% P, 9,6% S, 4,1% N, 10,7% Cl.

Niżej zestawione wyniki prób potwierdzają niespodziewaną wyższość i doskonałe działanie otrzymanych związków.

Przykład VII. Próba z larwami żaczki chrzanówki (*Phaedon cochleariae*). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkaloarylowopoliglikolowego.

W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, następnie koncentrat rozcieńczono wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskano do orosienia liście kapusty (*Brassica oleracea*) i obsadzono larwami żaczki chrzanówki (*Phaedon cochleariae*). Po podanym czasie ustalono śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie larwy chrząszcza zostały zabite, a 0% że żadna larwa chrząszcza nie została zabita.

W tablicy 1 podano substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czas obserwacji i uzyskane wyniki.

Tablica 1

Próba z larwami żaczki chrzanówki

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po 3 dniach
Związek o wzorze 3 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 4 (znany)	0,1	100
Związek o wzorze 5 (znany)	0,01	0
Związek o wzorze 6	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
Związek o wzorze 7	0,1	100
	0,01	100
	0,001	80
Związek o wzorze 8	0,1	100
	0,01	65
Związek o wzorze 9	0,1	100
	0,01	100
Związek o wzorze 10	0,1	100
	0,01	100
Związek o wzorze 11	0,1	100
	0,01	100

Przykład VIII. Próba z tantnisem krzyżowczkiem (*Plutella maculipennis*). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkaloarylowopoliglikolowego.

W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej mieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńczono wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskano do orosienia liście kapusty (*Brassica oleracea*), obsadzono je gąsiennicami tantnisia krzyżowczka (*Plutella maculipennis*). Po podanym czasie ustalono śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie gąsiennice zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna gąsiennica nie została zabita.

W tablicy 2 podano stosowane substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 2

Próba z tatnisiem krzyżowaczkim

Substancje czynne	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po 3 dniach
Związek o wzorze 3 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 4 (znany)	0,1	30
	0,01	0
Związek o wzorze 5 (znany)	0,1	80
	0,01	0
Związek o wzorze 6	0,1	100
	0,01	100
Związek o wzorze 7	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
Związek o wzorze 8	0,1	100
	0,01	75
Związek o wzorze 10	0,1	100
	0,01	75
Związek o wzorze 11	0,1	100
	0,01	75

Przykład IX. Próba z mszycą brzoskwiowo-ziemniaczaną (*Myzus persicae*). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej zmieszano 1 część wagową z podaną ilością rozpuszczalnika, zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńczono wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem opryskano do orosienia pędy kapusty (*Brassica oleracea*) silnie porażone mszycą brzoskwiowo-ziemniaczaną (*Myzus persicae*). Po podanym czasie ustalono śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna mszyca nie została zabita.

W tablicy 3 podano substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tablica 3

Próba z mszycą brzoskwiowo-ziemniaczaną

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po 24 godzinach
Związek o wzorze 3 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 4 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 5 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 6	0,1	100
	0,01	99

c.d. tablicy 3

Związek o wzorze 7	0,1	100
	0,01	100
	0,001	40
Związek o wzorze 8	0,1	99
	0,01	40
Związek o wzorze 9	0,1	100
	0,01	100
Związek o wzorze 10	0,1	100
	0,01	99
Związek o wzorze 11	0,1	100

Przykład X. Próba z przedziorkiem chmielowcem (*Tetranychus urticae*). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu mieszało 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńczono wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskano do orosienia pędy fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości 10—30 cm. Pędy te były silnie porażone wszystkimi stadiami rozwojowymi przedziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*).

Po podanym czasie ustalono skuteczność preparatu licząc martwe zwierzęta. Śmiertelność oznaczono w %. 100% oznacza, że wszystkie przedziorki zostały zabite, a 0% oznacza, że żaden przedziorek nie został zabity.

W tablicy 4 podano substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 4

Próba z przedziorkiem chmielowcem

Substancje czynne	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po 48 godzinach
Związek o wzorze 3 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 4 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 5 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 6	0,1	100
	0,01	99
Związek o wzorze 7	0,1	65

Przykład XI. Próba określenia stężenia granicznego (owady gleby). Badany owad: śmietka kapuściana (*Phorbia brassicae*). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodano podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńczono wodą dożądanego stężenia. Preparat substancji czynnej wymieszano dokładnie z glebą, przy czym stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa praktycznie żadnej roli, decyduje ilość substancji czynnej na jednostkę objętościową gleby, którą poddaje się w ppm (np. mg/l). Doniczki wypełnione glebą i pozostawiono w temperaturze pokojowej, następnie po 24 godzinach

wprowadzono do zaprawionej gleby badane owady i po 48 godzinach oznaczono skuteczność działania substancji czynnej w %, licząc martwe i żyjące owady. Skuteczność działania wynosi 100% gdy wszystkie owady zostały zabite, a 0 % gdy stwierdzono taką samą ilość żywych owadów jak w próbie kontrolnej.

W tablicy 5 podano substancje czynne, dawki substancji czynnych, oraz uzyskane wyniki.

Tablica 5

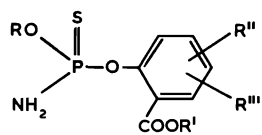
Próba z larwami śmietki kapuścianej

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej ppm	Śmiertelność w %
Związek o wzorze 6	20	100
	10	100
	5	50
Związek o wzorze 7	20	100
	10	100
	5	50

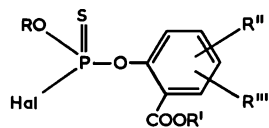
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek owadobójczy i roztoczobójczy, **znamienny** tym, że jako składnik czynny zawiera nowe estry fenylo-
 5 lowe kwasu amidotiofosforowego o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, R' oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierający 1—6 atomów
 10 węgla, R'' oznacza atom chlorowca, niższy rodnik alkilowy lub niższą grupę alkilową i R''' oznacza atom wodoru, atom chlorowca lub niższy rodnik alkilowy.

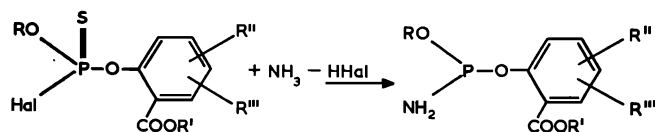
2. Środek owadobójczy i roztoczobójczy według
 15 zastrz. 1, **znamienny** tym, że zawiera estry o wzorze 1, otrzymane na drodze reakcji z amoniakiem monohalogenków dwuustrów 0-alkilowo-0-(2-karboalkoksyfenylo-
 20 wych) kwasu tiofosforowego o wzorze 2, w którym R, R', R'' i R''' mają wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza atom chlorowca.



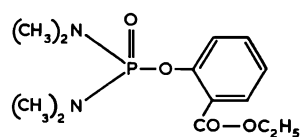
WZÓR 1



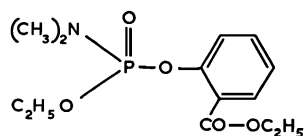
WZÓR 2



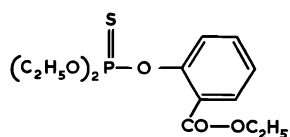
SCHEMAT



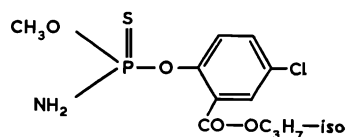
WZÓR 3



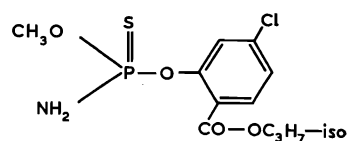
WZÓR 4



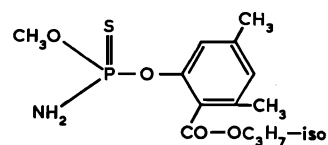
WZÓR 5



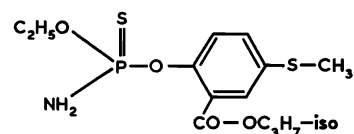
WZÓR 6



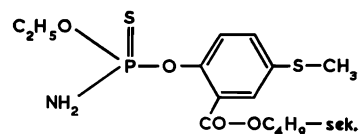
WZÓR 7



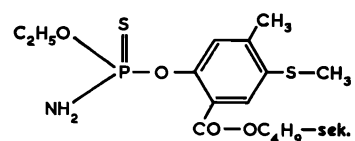
WZÓR 8



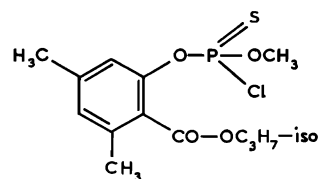
WZÓR 9



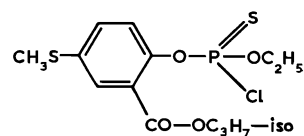
WZÓR 10



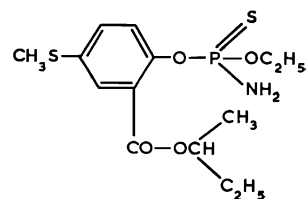
WZÓR 11



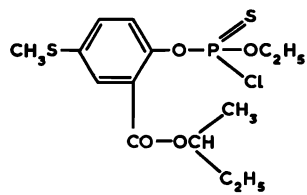
WZÓR 12



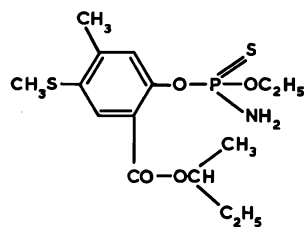
WZÓR 13



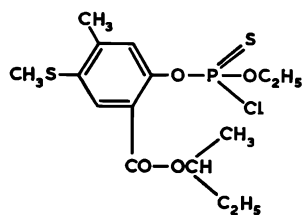
WZÓR 14



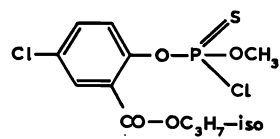
WZÓR 15



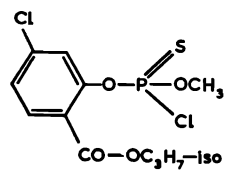
WZÓR 16



WZÓR 17



WZÓR 18



WZÓR 19