



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.73

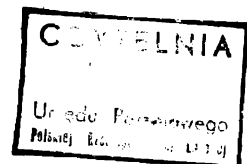
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszono: 29.09.72 (P. 157996)

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP A01n 9/36

Int. Cl.² A01N 9/36



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt n/Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Środek do zwalczania szkodników

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników zawierający związki o wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—6 atomach węgla lub grupę fenyłową; R_2 oznacza grupę alkoksylową o 1—6 atomach węgla, grupę aminową, grupę alkiloaminową o 1—6 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1—6 atomach węgla w każdej z dwóch grup alkilowych lub grupę alkenyloaminową o 3—6 atomach węgla; R_3 , R_4 , R_5 , R_6 i R_7 oznaczają atomy wodoru lub grupy alkilowe o 1—4 atomach węgla, przy czym jednak co najmniej 3 reszty R_3 i R_7 oznaczają atomy wodoru; R_8 i R_9 oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla; X oznacza atom tlenu lub siarki, jako substancję czynną.

Związki o wzorze 1, otrzymuje się w ten sposób, że związki 4-chlorowcotiochromanylowe o wzorze 2, w którym Y oznacza atom chlorowca, korzystnie chloru lub bromu, poddaje się reakcji ze związkami fosforowymi o wzorze 3 lub ich solami, ewentualnie w obecności środka wiążącego kwasy.

Związki 4-chlorowco-triochromanylowe o wzorze 2 oraz sposób ich wytwarzania są częściowo opisane we francuskim opisie patentowym nr 1 534 755, częściowo zaś są nowe. Również ich produkty przejściowe są częściowo nowe. Można je wytwarzać w znany sposób, według którego benzenosulfochlorki redukuje się najpierw do odpo-

2

wiednich tiofenoli. W drugim etapie reakcji tiofenole poddaje się następnie reakcji z odpowiednimi podstawionymi kwasami chlorowco-propionowymi lub 1,2-nienasyconymi kwasami, a powstające kwasy fenylomerkaptopropionowe cyklizuje się w obecności środków odszczepiających wodę, np. stężonego kwasu siarkowego, kwasów polifosforowych lub pięciotlenku fosforu z utworzeniem tiochromanonów.

Przez redukcję tiochromanonów znanymi metodami, np. za pomocą wodoru sodowo-borowego lub przez reakcję Grignarda otrzymuje się związki 4-hydroksy-tiochromanowe, które również w znany sposób poddaje się reakcji ze środkami chlorowcującymi, jak np. z trójchlorkiem fosforu, trójbromkiem fosforu, chlorkiem tionylu, chlorkiem siarczylu lub kwasami chlorowcowodorowymi z utworzeniem związków 4-chlorowco-tiochromanylowych o wzorze 2.

Przebieg reakcji przedstawia przykładowo schemat 1, według którego związek o wzorze 4 redukuje się, otrzymując związek o wzorze 5, który w obecności związku o ogólnym wzorze $Y-C/R_3/R_4/-C/R_5/R_6/-COOH$ przechodzi w związek o wzorze 6, a z niego przez odszczepienie cząsteczki wody otrzymuje się związek o wzorze 7, który przez reakcję Grignarda przekształca się w związek o wzorze 8, ten zaś z kolei w związek o wzorze 2.

Jako podstawniki R_1 i R_2 korzystne są następujące grupy: R_1 =metylowa, etylowa, n-propylowa,

izopropylowa, n-butyłowa, izobutyłowa, drugorzędowa butylowa, trzeciorzędowa butylowa, fenylo-
wa; R_1 i R_2 = metoksylova, etoksylova, n-propoksylova, izopropoksylova, n-butoksylova, izobutoksylova, drugorzędowa butoksylova, trzeciorzędowa butoksylova; R_3 = metyloaminowa, etyloaminowa, dwutyloaminowa, n-propyloaminowa, n-butyloaminowa, dwu-n-butyloaminowa, n-heksyloaminowa, aliloaminowa.

Jako podstawniki R_3 — R_7 korzystne są atomy wodoru, grupy metylowe i etylowe.

Przykładem podstawników R_8 i R_9 są atomy fluoru, chloru, bromu, grupy metylowe, etylowe, izopropylowe, trzeciorzędowe butylowe; grupy metoksylova, etoksylova, propoksylova, trzeciorzędowe butoksylova.

Grupy alkilowe i alkoksylova zawierają korzystnie 1 lub 2 atomy węgla. Korzystne są kombinacje, w których podstawniki R_8 i R_9 oznaczają atomy wodoru lub co najmniej jeden z tych podstawników oznacza atom chloru lub bromu.

Środek zawierający związki o wzorze 1 nadaje się do niszczenia licznych szkodników włącznie z ich stadiami rozwojowymi na najróżniejszych roślinach uprawnych i są skuteczne zarówno jako środki owadobójcze, jak i roztoczebójcze. Tak więc można bardzo dobrze zwalczać różne rodzaje przędziorków, jak np. przędziorek owocowiec /*Metatetranychus ulmi*/, przędziorek cytrusowy /*Panonychus citri*/, przędziorek chmielowiec /*Tetranychus urticae*/ w tym również szczepy odporne na estry kwasu fosforowego.

Za pomocą środka według wynalazku można również zwalczać wiele szkodliwych dla roślin uprawnych owadów o ssących i gryzących aparatach gębowych. Należy tu wymienić chrząszcze, takie jak chrząszcz meksykański z rodzaju *Epilachna varivestis*, stonka ziemniaczana /*Leptinotarsa decemlineata*/, kosmatek pospolity /*Epicommetis hirta*/, pchełki ziemne z rodzaju *Phyllotreta* spp., tutkarz truskawkowiec /*Coenorhinus germanicus*/ i kwiecień bawełnowiec /*Anthonomus grandis*/; motyle i ich larwy jako niekreślanka bawełnowka i słonecznica orzęzówka /*Earias insulana* lub *Heliothis armigera*/, zwojki, w szczególności zwojka jabłowieczka /*Carpocapsa pomonella*/, zwojka zieloneczka /*Tortrix viridana*/, zwojka z rodzaju *Capua reticulana*, omacnica prosowianka /*Ostrinia nubilalis*/, i pędzik przezimek /*Chaimatobia brumata*/; mszyce, jak mszyca trzmielinowoburakowa /*Doralis fabae*/, mszyca brzoskwińnowoziemniaczana /*Myzodes persicae*/ i mszyca kruszynowoogórkowa /*Aphis gossypii*/ oraz pluskwiaki, np. pluskwiaki z rodzaju *Oncopeltus fasciatus* i *Dysdercus* spp., w szczególności pluskwiaki z rodzaju *Dysdercus fasciatus*.

Omawiany środek nadaje się również dobrze do zwalczania owadów i roztoczy pasożytujących na ciele zwierząt użytkowych. Tak więc ulegają skutecznie zabiciu wszy i piórkowce /*Mellophaga*/, wszy /*Anoplura*/, pchły /*Aphaniptera*/, roztocze /*Acarina*/, jak np. kleszcze /*Ixodidae*/, pasożyty z rodzaju *Argasidae*, świeżbowce /*Dermanyssidae*/, pasożyty z rodzaju *Sarcoptidae*, wśród nich również takie, które są odporne na

estry kwasu fosforowego. Dodatkowo związki te mają wypróbowane działanie systemowe.

Środek ten nadaje się wreszcie także do zwalczania różnych szkodliwych dla roślin rodzajów nicieni.

Środek zawierający nowe związki wykazuje godną uwagi nietoksyczność dla zwierząt ciepłokrwistych i częściowo również bardzo małą toksyczność dla ryb, tak że możliwe jest ich zastosowanie np. do zwalczania stadiów larwalnych komarów przenoszących choroby, jak żółta febra i malarię. Ich działanie rozciąga się również na takie szczepy, które są odporne na działanie innych biocydów.

Przedmiotem wynalazku jest zatem środek owado-, i/lub nicieniobójczy, charakteryzujący się tym, że zawiera związki o wzorze 1 jako substancję czynną.

Środek zawierający estry kwasu fosforowego o wzorze 1 można przyrządzać w postaci zwykłych mieszanin ze stałymi lub ciekłymi obojętnymi nośnikami, substancjami klejącymi, zwilżającymi, dyspergującymi i ułatwiającymi mielenie jak proszki do opylania, emulsje, zawiesiny, pyły, granulaty, taśmy klejące na muchy, środki do rozsiewania i środki myjące. Można je mieszać z innymi środkami owadobójczymi, grzybobójczymi, nicieniobójczymi i chwastobójczymi.

Jako nośniki można stosować substancje mineralne, jak np. glinokrzemiany, glinki, kaoliny, kredy krzemionkowe, talk, ziemia okrzemkowa lub hydratyzowane kwasy krzemowe albo preparaty tych substancji mineralnych ze specjalnymi dodatkami, np. kredę natłuszczoną stearynianem sodowym. Jako nośniki dla preparatów ciekłych można stosować wszystkie powszechnie używane i odpowiednie rozpuszczalniki organiczne, np. toluen, ksylen, dwuacetonalkohol, izoforon, benzyny, oleje parafinowe, dioksan, dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, octan etylu, octan butylu, czterowodorofuran, chlorobenzen i inne.

Jako substancje klejące można stosować celulozowe produkty klejowe lub polialkohole winylowe. Jako substancje zwilżające nadają się wszystkie odpowiednie emulgatory, jak np. oksyetylowane alkilofenole, sole kwasów arylo- lub alkiloarylosulfonowych, sole etoksylovaných kwasów benzenosulfonowych lub mydła.

Jako środki dyspergujące nadają się paki celulozowe, sole ługów posulfitowych, sole kwasów naftalenosulfonowych jak również ewentualnie hydratyzowane kwasy krzemowe lub także ziemia okrzemkowa.

Jako środki ułatwiające mielenie można stosować odpowiednie sole nieorganiczne lub organiczne, jak np. siarczan sodu, siarczan amonowy, węgiel sodu, wodorowęglan sodu, tiosiarczan sodu, stearynian sodu, octan sodu.

Zawartość środków przypadających na substancję czynną według wynalazku wynosi na ogół 2—95%.

Aplikowanie stosowanych według wynalazku substancji czynnych w weterynarii odbywa się zazwyczaj metodą opylania, opryskiwania, posypywania lub stosowania kąpieli, jak również w specjalnym przypadku środków przeciw kleszczom w

formie tak zwanych urządzeń do zanurzania lub opryskiwania.

Do badań skuteczności odpowiednie proste receptury można otrzymać np. według następujących przepisów:

Proszek do opylania: 6 g substancji czynnej miele się wstępnie w mieszalniku z 6 g silnie rozdrobnionego kwasu krzemowego, a następnie miesza w mieszalniku z 48 g mieszanki zawierającej 13,3% paku celulozowego, 65,3% preparatu SILLITIN Z^(R) /kwarc + glinokrzemian/, 15,3% silnie rozdrobnionego kwasu krzemowego, 4,7% poliglikolu propylenowego i 1,3% preparatu Hostapon^(R) /sól sodowa kwasu oleilometylotaurynowego/. Otrzymuje się w ten sposób 60 g 10%-go proszku do opylania.

Koncentrat emulsji: 2 g substancji czynnej, 16 g cykloheksanonu i 2 g preparatu Hostapal^(R) /al-

kohol eteru alkiloarylopoliglikolowego/ miesza się z sobą razem. Otrzymuje się 20 g 10%-go koncentratu emulsji.

Przykłady I—LXXXVII. Przepis ogólny: Do roztworu lub zawiesiny 0,10—0,11 mola soli związku fosforowego o wzorze 3 w 200 ml eteru dwumetylowego glikolu dodaje się, mieszając, w temperaturze pokojowej 0,1 mola chlorowcotiochromanu o wzorze 2. Miesza się w ciągu około 3—5 godzin w temperaturze 50°C, odsącza od wytrąconej soli, przesącza rozcieńczając za pomocą około 400 ml benzenu, fazę organiczną przemycza się dokładnie wodą i osusza nad Na₂SO₄. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się produkty według wynalazku jako oleje, które przy zacieraniu częściowo krystalizują.

Według podanego wyżej sposobu otrzymano związki zestawione w tablicy 1.

Tablica 1.

Przykład	Związek o wzorze	Współczynnik załamania światła n_D lub temperatura topnienia /°C/	Wydajność % teoretycznej	Analiza:		
				obliczono		znaleziono
1	2	3	4	5		6
I	9	$n_D 34,5$ 1,6329	80	47,3	C	48,4
				5,6	H	5,6
				10,2	P	10,4
				31,6	S	31,6
II	10	$n_D 24$ 1,5767	60	53,2	C	53,0
				6,6	H	6,7
				9,8	P	9,5
				20,2	S	20,2
III	11	$n_D 24$ 1,6227	74	49,1	C	49,4
				6,0	H	5,8
				9,7	P	9,3
				30,2	S	30,0
IV	12	$n_D 24$ 1,6385	75	55,8	C	55,5
				5,2	H	5,3
				8,5	P	7,5
				26,2	S	25,7
V	13	olej	40	33,2	S	33,1
VI	14	olej	55	50,7	C	50,4
				6,6	H	6,4
				9,3	P	8,3
VII	15	olej	40	57,0	C	57,8
				5,7	H	5,6
				25,3	S	24,7
VIII	16	$n_D 34$ 1,6132	90	44,7	C	44,5
				5,0	H	5,0
				9,6	P	9,6
				29,8	S	30,0
IX	17	$n_D 23,5$ 1,5588	81	50,3	C	50,0
				6,0	H	6,1
				9,3	P	8,3
				19,2	S	18,9

1	2	3	4	5		6
X	18	olej	91	46,5 5,4 9,2 28,6	C H P S	46,0 5,4 8,4 29,2
XI	19	olej	95	8,1 25,0	P S	8,4 24,4
XII	20	olej	60	48,2 6,0 27,5	C H S	48,7 5,8 28,0
XIII	21	n_D^{39} 1,6329	96	42,6 4,7 9,1 28,3	C H P S	42,6 4,8 8,9 28,4
XIV	22	t.t.64—69	91	9,6 29,6	P S	9,0 29,6
XV	23	n_D^{24} 1,5785	96	8,8 18,2	P S	8,5 18,0
XVI	24	n_D^{24} 1,6123	61	45,8 5,5 26,2	C H S	46,2 5,5 25,0
XVII	25	n_D^{24} 1,6233	93	44,3 5,1 8,8 27,2	C H P S	44,6 5,2 8,6 27,5
XVIII	26	$n_D^{24,5}$ 1,6076	86	45,8 5,5 8,4 26,2	C H P S	46,8 5,5 8,0 25,0
XIX	27	$n_D^{24,5}$ 1,617	91	8,2 25,2	P S	8,3 25,5
XX	28	n_D^{24} 1,6412	96	7,7 24,0	P S	7,3 23,6
XXI	29	n_D^{24} 1,6229	71	8,1 16,6	P S	8,4 16,0
XXII	30	n_D^{24} 1,66	68	7,5 3,4 23,2	P N S	6,9 3,0 23,0
XXIII	31	$n_D^{23,2}$ 1,6118	40	44,8 5,3 19,9	C H S	44,5 5,2 19,4
XXIV	32	olej	70	42,7 5,0 9,2 28,4	C H P S	43,1 4,9 8,9 28,8
XXV	33	n_D^{24} 1,5786	60	47,9 5,7 8,8 18,2	C H P S	48,0 6,2 8,5 18,0

1	2	3	4	5		6
XXVI	34	n_D^{28} 1,6569	81	37,6 4,2 8,3	C H P	37,6 4,2 8,0
XXVII	35	n_D^{24} 1,6094	86	7,9 16,2	P S	8,2 16,6
XXVIII	36	n_D^{25} 1,5745	72	9,4 19,4	P S	10,0 20,3
XXIX	37	n_D^{25} 1,5646	75	8,3 17,2	P S	8,4 17,5
XXX	38	n_D^{39} 1,62	72	28,9	S	28,5
XXXI	39	n_D^{23} 1,591	85	4,2 9,4 19,5	N P S	4,0 8,6 20,2
XXXII	40	t.t.85—87	88	4,2 9,4 19,3	N P S	4,1 8,8 19,1
XXXIII	41	n_D^{24} 1,5788	88	4,0 8,9 18,5	N P S	3,8 8,5 18,8
XXXIV	42	t.t.91—92	59	5,5 4,0 8,9 18,3	F N P S	5,4 3,6 8,6 18,2
XXXV	43	n_D^{24} 1,6022	90	3,8 8,5 17,6	N P S	3,4 7,9 18,4
XXXVI	44	$n_D^{26,5}$ 1,5808	83	9,7 3,8 8,5 17,5	Cl N P S	9,7 3,8 8,3 17,1
XXXVII	45	n_D^{26} 1,5969	99	4,15 9,2 19,0	N P S	4,0 8,5 18,5
XXXVIII	46	n_D^{24} 1,5934	89	4,0 8,8 18,2	N P S	4,0 8,0 18,4
XXXIX	47	$n_D^{29,5}$ 1,6226	91,5	43,14 4,9 10,13 31,37	C H P S	43,3 4,9 10,0 31,4
XL	48	t.t.49—50	90	46,7 5,7 9,3 28,7	C H P S	46,9 5,6 9,2 29,7
XLI	49	n_D^{31} 1,5809	96	49,72 6,35 8,56 26,52	C H P S	50,4 6,4 8,6 27,1

1	2	3	4	5		6
XLII	50	n_D^{24} 1,5818	86	45,5 5,2 10,7 22,0	C H P S	45,8 5,3 10,2 21,7
XLIII	51	n_D^{24} 1,5701	81	49,1 6,0 9,7	C H P	48,9 6,3 9,3
XLIV	52	$n_D^{29,5}$ 1,6056	90	9,6 29,6	P S	9,8 30,0
XLV	53	$n_D^{31,5}$ 1,5879	91	8,8 27,2	P S	8,6 27,6
XLVI	54	$n_D^{23,5}$ 1,566	86	10,1 20,8	P S	10,6 20,9
XLVII	55	$n_D^{21,5}$ 1,5558	89	9,2 19,0	P S	9,5 19,1
XLVIII	56	t.t.52—54	92	38,77 4,11 9,1 28,19	C H P S	38,6 4,1 8,8 28,4
XLIX	57	$n_D^{31,5}$ 1,611	97	42,34 4,88 8,41 26,06	C H P S	42,4 4,9 8,2 26,3
L	58	$n_D^{29,5}$ 1,5794	96,5	8,8 18,2	P S	8,5 18,4
LI	59	n_D^{24} 1,5979	90	45,40 5,55 7,83 24,21	C H P S	46,0 5,4 7,5 23,7
LII	60	n_D^{24} 1,5929	89	48,06 6,13 7,30 22,85	C H P S	48,8 5,8 7,0 22,4
LIII	61	n_D^{24} 1,574	98	52,65 7,08 6,45 19,98	C H P S	52,9 7,0 6,1 20,3
LIV	62	n_D^{24} 1,5789	76	9,5 19,7	P S	9,4 19,7
LV	63	t.t.67—70	94,5	8,75 27,10	P S	8,5 26,8
LVI	64	n_D^{28} 1,5958	96,5	8,1 25,1	P S	8,0 26,0
LVII	65	n_D^{33} 1,5633	88,5	8,5 17,4	P S	8,5 17,0
LVIII	66	n_D^{34} 1,602	78	44,0 5,24 25,1	C H S	44,2 5,2 24,7

1	2	3	4	5		6
LIX	67	$n_D 24$ 1,583	60	8,4 26,6	P S	8,0 26,0
LX	68	$n_D 24$ 1,591	81	45,4 5,5 7,8 24,2	C H P S	45,4 5,5 7,4 23,3
LXI	69	$n_D 24$ 1,5691	86	8,1 16,8	P S	7,8 16,4
LXII	70	$n_D 22$ 1,5901	87	39,3 4,5 7,8 16,1	C H P S	39,3 4,8 7,9 16,1
LXIII	71	$n_D 28$ 1,633	93	37,77 4,36 7,51 23,24	C H P S	37,6 4,2 7,0 22,9
LXIV	72	$n_D 28$ 1,637	81	34,28 3,64 8,05 24,93	C H P S	34,8 3,7 8,2 26,0
LXV	73	$n_D 24$ 1,6072	68	36,2 4,0 7,7	C H P	35,8 4,3 7,6
LXVI	74	$n_D 24$ 1,615	67	7,2 22,5	P S	7,0 22,2
LXVII	75	t.t.65—67	91,5	38,77 4,11 9,1 28,19	C H P S	39,3 4,1 8,8 28,0
LXVIII	76	$n_D 34$ 1,6061	85	42,34 4,88 8,41 26,06	C H P S	42,1 5,2 8,4 26,1
LXIX	77	$n_D 24$ 1,5928	75	9,5 19,7	P S	9,5 19,3
LXX	78	$n_D 24$ 1,5798	87	8,8 18,2	P S	8,6 17,9
LXXI	79	$n_D 22$ 1,6156	97	40,7 4,5 8,7 27,0	C H P S	40,4 4,8 8,4 26,6
LXXII	80	$n_D 22$ 1,6102	91	43,9 5,2 8,1 25,0	C H P S	44,2 5,4 7,1 24,1
LXXIII	81	$n_D 34$ 1,6154	99	37,8 4,4 7,5 23,2	C H P S	37,5 4,6 7,5 22,6

1	2	3	4	5	6	7
LXXIV	82	$n_D 23,2$ 1,635	65	8,2 25,6	P S	7,7 25,8
LXXV	83	$n_D 23,2$ 1,6221	92	38,8 4,2 7,7 23,8	C H P S	38,6 4,2 7,3 24,2
LXXVI	84	$n_D 31,5$ 1,6283	97	9,7 30,0	P S	9,0 29,0
LXXVII	85	$n_D 32$ 1,606	98	48,3 6,04 27,6	C H S	49,3 6,0 27,1
LXXVIII	86	$n_D 32$ 1,5919	96	8,5 26,6	P S	8,0 26,0
LXXIX	87	$n_D 29,5$ 1,5815	99	24,6	S	24,0
LXXX	88	t.t.67—68	82,5	45,0 5,31 9,69 30,0	C H P S	45,0 5,3 9,4 30,0
LXXXI	89	t.t.49—50	85	48,28 6,03 8,91 27,6	C H P S	48,2 6,2 8,9 28,2
LXXXII	90	$n_D 29,5$ 1,6112	95	9,69 30,0	P S	9,0 29,8
LXXXIII	91	$n_D 29,5$ 1,595	91	48,28 6,03 8,91 27,6	C H P S	49,0 6,1 8,5 27,5
LXXXIV	92	$n_D 34$ 1,6028	90	28,7	S	28,7
LXXXV	93	$n_D 34$ 1,6128	88	26,5	S	26,8
LXXXVI	94	$n_D 31,5$ 1,601	84	28,6	S	28,2
LXXXVII	95	$n_D 29,5$ 1,6262	90	46,2 5,78 8,52 26,4	C H P S	46,5 5,8 8,0 26,4

Przykład LXXXVIII. Silnie zaatakowane przez odporny na estry kwasu fosforowego szczepek przedziorka chmielowca /*Tetranychus urticae*/ rośliny fasoli /*Phaseolus vulgaris*/ opryskano rozcieńczonym wodą koncentratem emulsji, zawierającej 0,003% wagowego 4-tiochromanylo-0,0-dwumetylodwutiofosforanu jako substancji czynnej, do takiego stanu zwilżenia rośliny, że zaczynają z niej spływać krople. Następnie opryskane rośliny pozostawiono w szklarni w temperaturze 20°C i po upływie 8 dni poddano kontroli mikroskopowej. Okazało się przy tym, że wszystkie ruchome i nieruchome stadia rozwojowe roztoczy zostały zabite.

Zbadane porównawcze estry kwasu fosforowego

o wysokim stężeniu substancji czynnej nie były wcale lub tylko niedostatecznie skuteczne,

Preparat Diazinon o zawartości 0,1% wagowych substancji czynnej: 40% zniszczenia populacji roztoczy.

Preparat Azinphosäthyl o zawartości 0,1% wagowych substancji czynnej: 60% zniszczenia populacji roztoczy.

Preparat Dimethoat o zawartości 0,1% wagowych substancji czynnej: brak działania.

Preparat Demeton-S-methyl o zawartości 0,1% wagowych substancji czynnej: brak działania.

Przykład LXXXIX. Gąsienice w 3. stadium rozwojowym bielinka kapustnika /*Pieris brassicae*/ i liście białej kapusty /*Brassica oleracea* var. capitata/ lub kapusty włoskiej /*Brassica oleracea*

var. *sabauda*/ opryskano rozcieńczonym wodą koncentratem emulsji 3-metylo-4-tiochromylo-0,0-dwumetylo-dwutiofosforanu, a następnie pozostawiono w laboratorium w otwartych naczyniach w temperaturze 22°C.

Zawartość substancji czynnej rzędu 0,005% wagowych lub 0,003 mg/cm² wystarczyła, aby uzyskać 100% zniszczenia gąsienic po upływie 48 godzin.

Przykład XC. Larwy mącznika /*Tenebrio molitor*/ w wieku 7 tygodni opryskano na podłożu z bibuły filtracyjnej dozowaną ilością zawiesiny wodnej proszku do opylania zawierającego związek z przykładu XLV lub LXXVI, a następnie pozostawiono w laboratorium w naczynkach Petriego, w temperaturze około 22°C. Stężenie substancji czynnej 0,005% wagowych lub 0,003 mg/cm³ wystarczyło, aby zniszczyć wszystkie larwy w ciągu 48 godzin.

Przykład XCI. Larwy komara przenoszącego żółtą febrę /*Aedes aegypti*/ w 4. stadium rozwojowym i inne larwy komarów w 4. stadium rozwojowym /*Culex pipiens*/ umieszczono w zlewkach zawierających po 100 ml rozcieńczonego wodą koncentratu proszku do opylania, przy czym stężenie 6-fluoro-4-tiochromanylo-0,0-dwumetylo-dwutiofosforanu wynosiło 0,0006 ppm. Wystarczyło to, aby zabić wszystkie larwy w ciągu 24 godzin.

Stężenie to wynosiło zaledwie 1/2000 część stężenia, które zabijało ryby, np. *Lebistes reticulatus* i *Xiphophorus helleri* oraz 1/100000 część stężenia, które zabijało żyjątka stanowiące pożywienie ryb /*Daphnia magna*/ w tym samym okresie czasu.

Estry fosforowe, które stosuje się również jako środki do zwalczania larw moskitów, jak np. preparaty Fenitrothion, Dursban, Dichlorvos wykazywał bardziej niekorzystną toksyczność wobec wyżej wymienionych ryb przy stosunku 1/500. Tak więc 6-fluoro-4-tiochromanylo-0,0-dwumetylo-dwutiofosforan można stosować z o wiele mniejszym niebezpieczeństwem dla ryb w wodach opanowanych przez komary.

Przykład XCII. Wołka zbożowego /*Calandria granaria*/ w wieku 3—4 tygodni potraktowano, w sposób opisany w przykładzie LII, wodną zawiesiną proszku do opylania z 6-fluoro-4-tiochromanylo-0,0-dwumetylo-dwutiofosforanem.

0,003 mg/cm² substancji czynnej powodowało 100%-wą śmiertelność po upływie 48 godzin.

Przykład XCIII. W taki sam sposób, jak opisano w przykładzie XCII, wypróbowano związek 6-metoksy-4-tiochromanylo-0,0-dwu-etylo-dwutiofosforan na pluskwiaku amerykańskim „Milkweed” z rodzaju *Oncopeltus fasciatus*, przy czym można było zabić wszystkie pluskwiaki przy stężeniu 0,006% wagowych w cieczy do opryskiwania.

Przykład XCIV. 1 ml zawiesiny nicieni z rodzaju *Meloidogyne incognita* o wszystkich grupach wieku, które zabarwiono 0,1%-wym roztworem oranżu akrydynowego, wprowadzono do środowiska wodnego, zawierającego jako substancję czynną 4-tiochromanylo-0,0dwumetylo-dwutiofosforan w różnych stężeniach.

Ocena wyników następowała po upływie 72 go-

dzin za pomocą mikroskopu fluorescencyjnego przez obliczenie procentowej śmiertelności.

Przy zawartości substancji czynnej 0,3% wagowych wymieniony związek wykazywał trzykrotnie lepsze działanie niż porównawczo użyty środek Carbofuran.

Przykład XCV. Silnie opanowane przez odporny na estry kwasu fosforowego szczep przędziorka owocowca /*Metatetranychus ulmi*/ zadoniczkowane drzewka jabłoni spryskano aż do stadium początku orosienia rozcieńczonym wodą koncentratem emulsji zawierającej 0,003% wagowych preparatu z przykładu XIII, a następnie pozostawiono w szklarni w temperaturze 20°C.

Przy mikroskopowej kontroli przeprowadzonej po upływie 8 dni okazało się, że wszystkie ruchome i nieruchome stadia rozwojowe zostały zabite.

Badane w ten sam sposób równie aktywne okazały się związki z przykładów I, IX, XV, XVII, XIX, XXVIII i XXXIII. Dla związku z przykładu XLIX stężenie przy 100%-wej śmiertelności LC₁₀₀ wynosiło 0,006% wagowych dla związku z przykładu LXXXI 0,025% wagowych.

Wypróbowane dla porównania handlowe estry kwasu fosforowego nie były aktywne nawet przy wyższych stężeniach:

Phenkapton, 0,025% wagowych: brak działania.

Demeton-S-methyl, 0,05% wagowych: brak działania.

Dimethoat, 0,05% wagowych: brak działania.

Przykład XCVI. Silnie opanowane przez mszyce trzmielinowo-burakowe /*Doralis fabae*/ rośliny bobu /*Vicia faba*/ opryskiwano aż do stadium początku orosienia rozcieńczonym wodą koncentratem emulsji, zawierającym 0,000375% wagowych preparatu z przykładu III. Opryskiwano rośliny pozostawione w szklarni w temperaturze 20°C, kontroli dokonano po upływie 24 godzin po opryskaniu. Okazało się przy tym, że wszystkie mszyce zostały zabite.

Zbadane w ten sam sposób równie aktywne okazały się związki z przykładu I, II, VIII, X, XIII, XV, XXIII, XXV i XXX. Dla związku z przykładu XL wystarczyło stężenie 0,00075% wagowych, aby skutecznie zabić wszystkie mszyce.

Przykład XCVII. Zaatakowane przez pluskwiaki z rodzaju *Dysdercus fasciatus* zadoniczkowane roślinki bawełny /*Gossypium spec.*/ opryskano do orosienia rozcieńczonym wodą koncentratem proszku do opylania, zawierającym 0,006% wagowych preparatu z przykładu XXIII. Następnie rośliny wraz z pluskwiakami umieszczono w szklarni w cylindrycznych klatkach z gazy w temperaturze 20°C. Przy kontroli dokonanej po upływie 48 godzin okazało się, że wszystkie pluskwiaki zostały zabite.

Badane w ten sam sposób równie skuteczne okazały się związki z przykładów I, III, XXVIII, XXXIII, LXXVI, LXXXII, przy czym dla związku z przykładu LV dawka przy 100%-wej śmiertelności, LC₁₀₀ wyniosła 0,003% wagowych. Zbadane porównawczo estry kwasu fosforowego były skuteczne dopiero przy znacznie większych stężeniach:

Diazinon, 0,025% substancji czynnej.

Dimethoat, 0,025% substancji czynnej.

Azinphos-äthyl, 0,05% substancji czynnej.

Przykład XCVIII. Larwy w 4. stadium rozwojowym chrząszcza z rodzaju *Epilachna varivestis*/ oraz liście fasoli *Phaseolus vulgaris*/ opryskano za pomocą aparatu rozpryskującego dozowaną ilością, odpowiadającą wydatkowi 600 l/ha cieczy w uprawie polowej, rozcieńczonego wodą koncentratu emulsji, zawierającego preparat z przykładu X o stężeniu 0,002% wagowych. Liście wraz z larwami chrząszcza pozostawiono w otwartych naczyniach w temperaturze 22°C.

Przy kontroli przeprowadzonej po upływie 47 godzin po opryskaniu okazało się, że wszystkie larwy chrząszcza zostały zabite.

Zbadane w ten sam sposób równie skuteczne okazały się związki z przykładów, I, III, XV, XVII, XXI, XXIII i XXV. Dla związków z przykładów XXXIX i L dawka LC₁₀₀ wyniosła 0,0012% wagowych, zaś dla związku z przykładu XLIX nawet tylko 0,0006% wagowych.

Efekt działania związków według wynalazku na szczepy kleszczy o różnej wrażliwości na estry kwasu fosforowego, jak również działanie na system zwierzęcy wynika z następujących przykładów:

Przykład XCIX. Próby in vitro na kleszczach z rodzaju *Boophilus*.

1. *Boophilus microplus*

a/ szczep o normalnej wrażliwości

b/ szczep Biarra, odporny

c/ szczep Mackay, odporny

2. *Boophilus decoloratus*, szczep odporny.

W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej, 10 części wagowych tej substancji rozpuszcza się w 100 częściach objętościowych mieszaniny cykloheksanonu i nonylofenolu w stosunku 8 : 1 i tak otrzymany koncentrat emulsji rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

W tej rozcieńczonej emulsji zanurza się na przeciąg 5 minut każdorazowo 10 dojrzałych w pełni opitych żeńskich osobników kleszczy wymienionych rodzajów i o podanej wrażliwości na estry kwasu fosforowego. Następnie kleszcze przylepia się stroną grzbietową do taśmy przyklepcowej i przechowuje w celu złożenia jaj w cieplarni o temperaturze 28°C i około 80% wilgotności względnej powietrza.

Po upływie 2 tygodni od potraktowania oznacza się aktywność preparatu substancji czynnej i przez określenie stopnia zahamowania składania jaj wyraża się w procentach, przy czym 100% oznacza, że przy danym stężeniu żaden kleszcze nie złożył jaj, 0% natomiast oznacza, że wszystkie kleszcze złożyły jaja. Wyniki podano w tablicy 2.

Przykład C. Działanie na system zwierzęcy w próbach modelowych na świnkach morskich.

W celu wytworzenia nadającego się do aplikowania preparatu substancji czynnej rozpuszcza się 2 części wagowe tej substancji w 100 częściach objętościowych oleju oliwkowego i ten oleisty roztwór podaje się doustnie za pomocą sondy przełykowej w żądanej dawce świnkom morskim.

Przed zaaplikowaniem jako grupę kontrolną, jak

Tablica 2

Próba in vitro na kleszczach o różnej wrażliwości na estry kwasu fosforowego

Substancja czynna z przykładu	Stężenie substancji czynnej %	Stopień zahamowania składnika jaj w %			
		Boophilus microplus			Boophilus decoloratus (odporny)
		szczep o normalnej wrażliwości	szczep Biarra (odporny)	szczep Mackay (odporny)	
I	0,2	100	90		
	0,05	100	70		
	0,0125	100	50		
	0,0031	100	0		
II	0,2	100	100	100	100
	0,05	100	90	100	100
	0,0125	100	80	90	90
	0,0031	90	0	30	10
III	0,2	100	100	90	100
	0,05	90	70	20	100
	0,0125	100	0	0	0
	0,0031	80	20	0	0
IX	0,2	100	80		
	0,05	100	90		
	0,0125	100	90		
	0,0031	100	20		
X	0,2	100	100	100	100
	0,05	90	70	100	100
	0,0125	90	60	0	10
	0,0031	70	0	0	0
XIII	0,2	100	100		
	0,05	100	70		
	0,0125	90	0		
	0,0031	30	0		
XV	0,2	100	100	100	100
	0,05	90	100	100	100
	0,0125	90	70	100	100
	0,0031	90	70	100	100
XVII	0,2	100	90	90	100
	0,05	90	60	70	90
	0,0125	90	40	0	10
	0,0031	50	10	0	0
XXIII	0,2	100	70		
	0,05	100	60		
	0,0125	90	50		
	0,0031	100	10		
XXV	0,2	100	100	100	100
	0,05	100	90	100	100
	0,0125	100	100	100	100
	0,0031	100	90	100	90
XXXIX	0,2	70	90	90	20
	0,05	60	90	90	10
	0,012	50	90	80	0
	0,006	30	90	60	0
XL	0,2	90	10	10	80
	0,05	90	0	0	20
	0,012	90	0	10	20
	0,006	30	0	0	0

15

	0,012 0,006	100 0			
LXXXI	0,2 0,05 0,012 0,006	100 70 0 0			
LXXXV	0,2 0,05 0,012 0,006	100 90 80 0			
	0,2 0,05 0,012 0,006	100 90 100 90	100 50 40 20	100 0 0 0	90 10 0 0
	0,2 0,05 0,012 0,006	100 90 60 20	80 60 10 0		

25 również potem w określonych odstępach czasu
umieszcza się na wygolonych brzuszkaach świnek
morskich każdorazowo po 10 wygłodzonych doj-
rzałych pluskiew domowych /Cimex lectularius/
dla zassania krwi.

Określenia stopnia śmiertelności, doświadczalnych grup owadów karmionych na świnkach morskich, którym aplikowano preparat, dokonywano do 24 godzin po pobraniu krwi. Efekt działania określony jako 100% oznacza, że wszystkie owady doświadczalne po określonym okresie czasu od chwili pobrania krwi zostały zabite, 0% natomiast oznacza, że wszystkie owady danej grupy doświadczalnej przeżyły. Wyniki podano w tablicy 3.

Tablica 3

[illegible]

Tablica 3 /c.d/

97	100	kontrola	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	0	100							
		3	0	90	100						
		7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
98	100	kontrola	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	100								
		3	100								
		7	0								100
		24	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	50	kontrola	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3	100								
		7	20								100
		24	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		kontrola	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	100								
		3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
99 znana	50	kontrola	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	100								
		3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	25	kontrola	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	90	90	100						
		3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100 znane	50	kontrola	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	40	100							
		3	0	100							
		7	0	10							100
	25	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3	0	0	0	0	0	0	0	0	30
		7	0	100							
			0	10							100

Dane toksykologiczne:

Estry kwasów trio chromanylo-fosforowych:

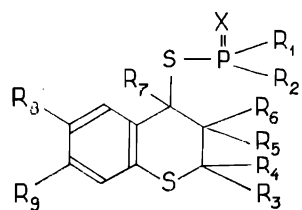
4-tiochromanylo-0,0-dwumetylo-dwutiofosforan:

LD₅₀=5–10 mg/kg dla szczurów doustnie.6-chloro-4-tiochromanylo-0,0-dwuetylodwutiofosforan: LD₅₀=83–200 mg/kg dla szczurów doustnie.6-chloro-4-tiochromanylo-0,0-dwumetylodwutiofosforan: LD₅₀=200–630 mg/kg dla szczurów doustnie.

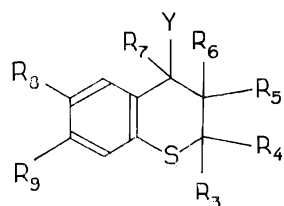
Zastrzeżenie patentowe

Środek do zwalczania szkodników, zamienny tym, że zawiera jako substancję czynną związek o wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupy alkilowe

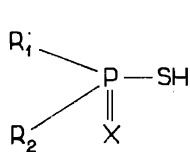
o 1–4 atomach węgla, grupy alkoksylowe o 1–6 atomach węgla, albo grupy fenyłowe, R₂ oznacza grupy alkoksylowe o 1–6 atomach węgla, grupy aminowe, grupy alkiloaminowe o 1–6 atomach węgla, grupy dwu-alkiloaminowe zawierające po 1–6 atomów węgla w każdym z obydwóch rodników alkilowych albo grupy alkenyloaminowe o 3–6 atomach węgla, R₃, R₄, R₅, R₆ i R₇ oznaczają atomy wodoru albo grupy alkilowe o 1–4 atomach węgla, przy czym jednak co najmniej 3 z rodników R₃–R₇ oznaczają atomy wodoru, R₈ i R₉ oznaczają wodór, chlorowec, grupy alkilowe o 1–4 atomach węgla albo grupy alkoksylowe o 1–4 atomach węgla i X oznacza tlen albo siarkę.



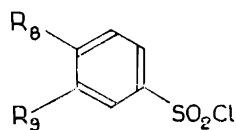
WZOR 1



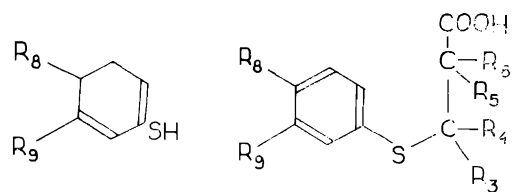
WZOR 2



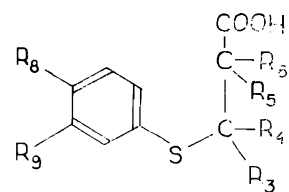
WZOR 3



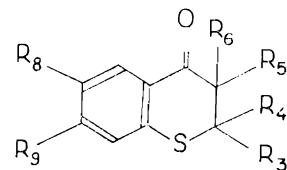
WZOR 4



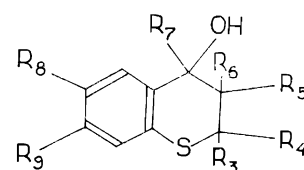
WZOR 5



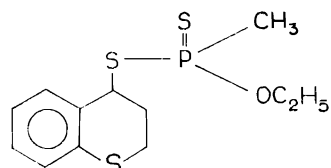
WZOR 6



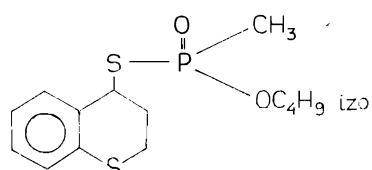
WZOR 7



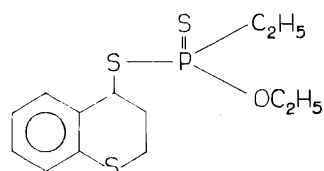
WZOR 8



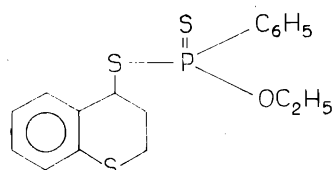
WZOR 9



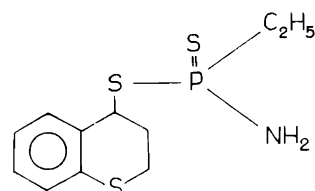
WZOR 10



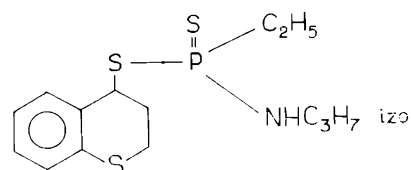
WZOR 11



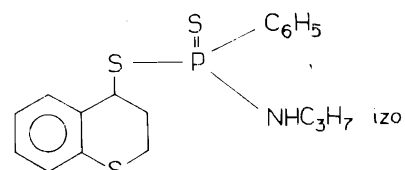
WZOR 12



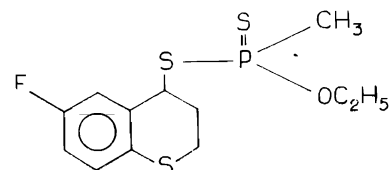
WZOR 13



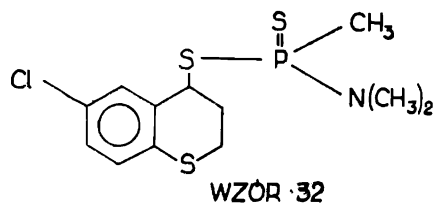
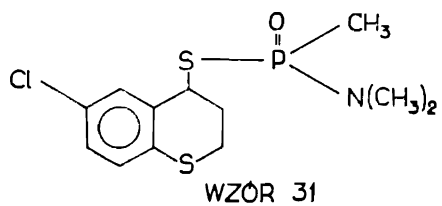
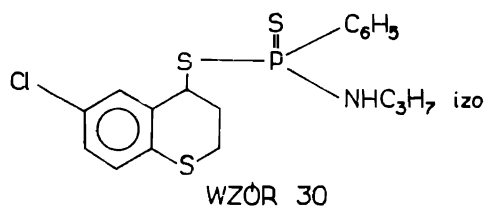
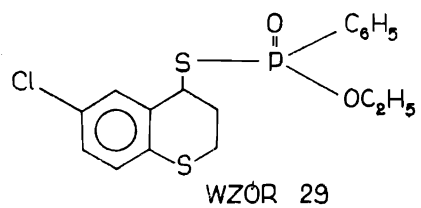
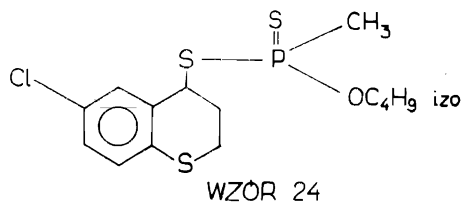
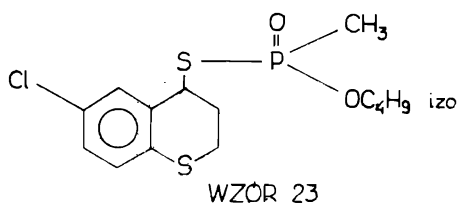
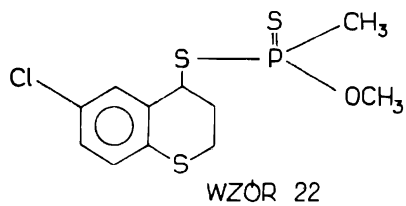
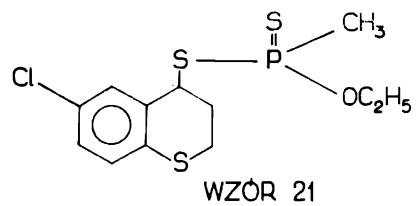
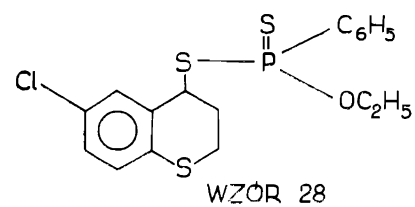
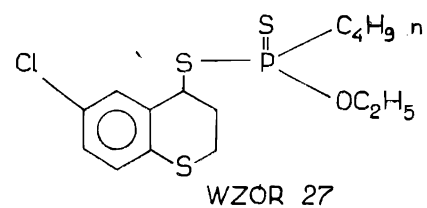
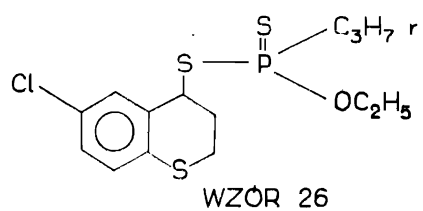
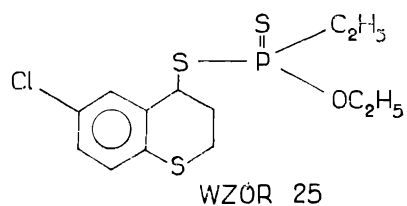
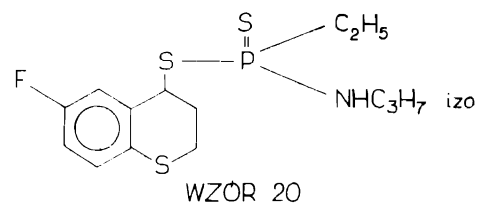
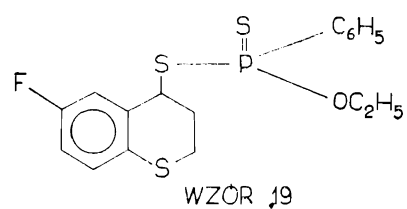
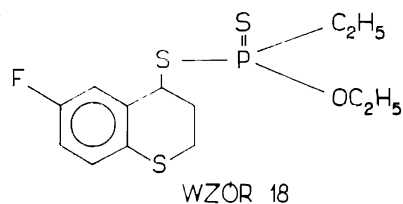
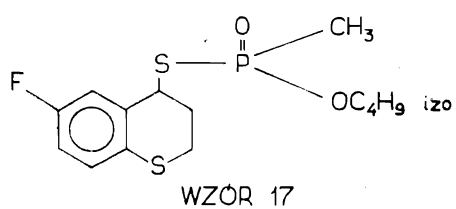
WZOR 14

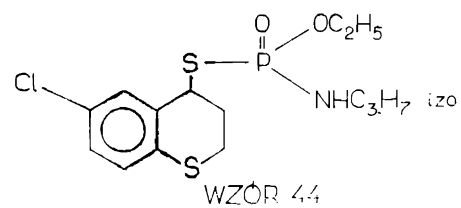
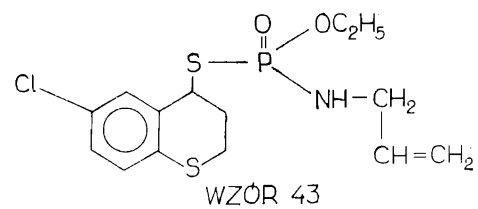
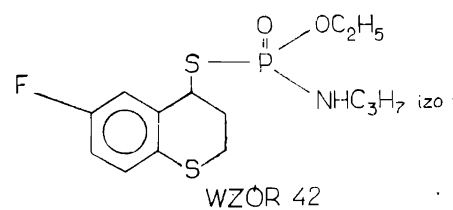
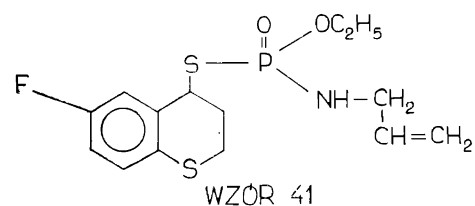
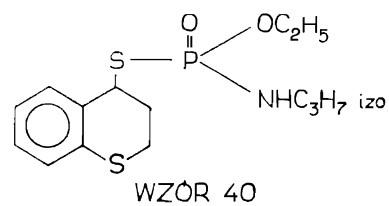
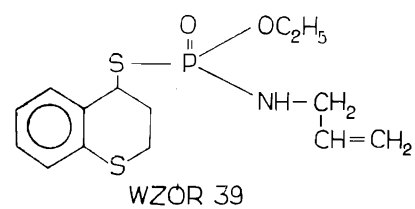
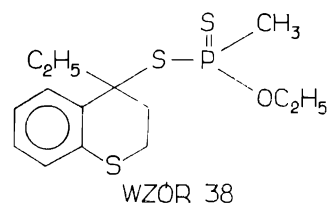
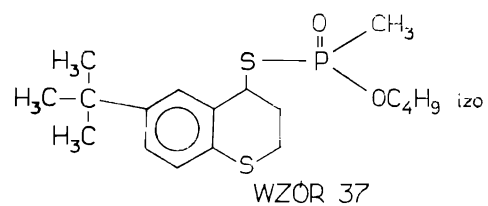
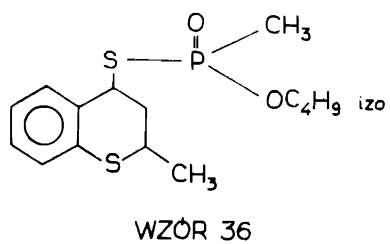
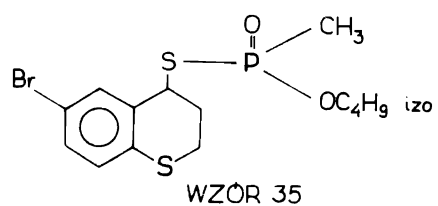
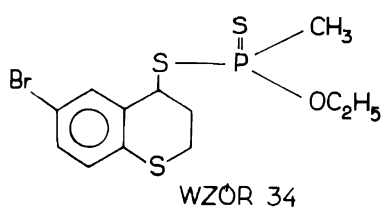
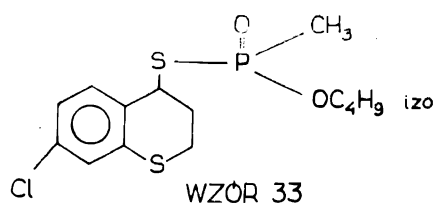


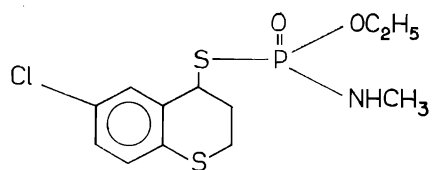
WZOR 15



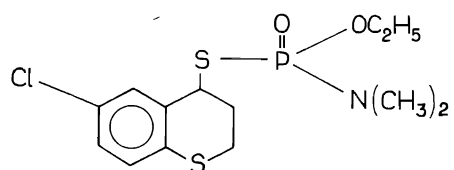
WZOR 16



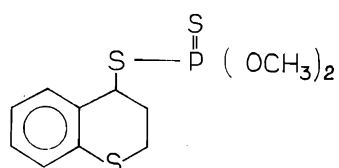




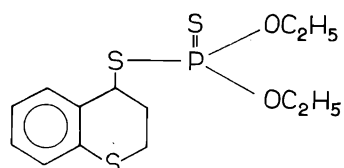
WZÓR 45



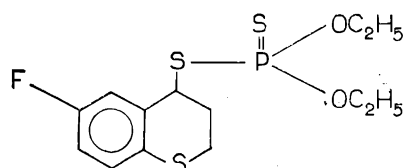
WZÓR 46



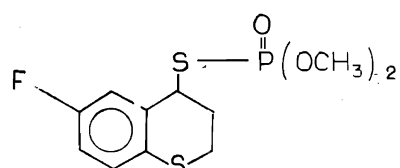
WZÓR 47



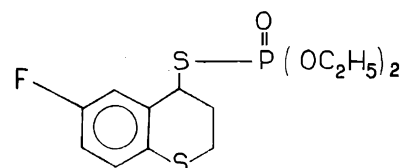
WZÓR 48



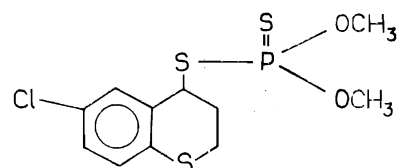
WZÓR 53



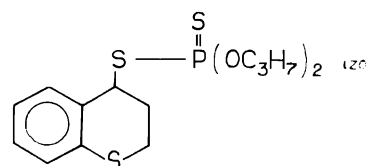
WZÓR 54



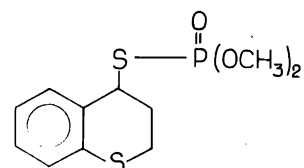
WZÓR 55



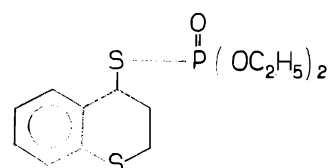
WZÓR 56



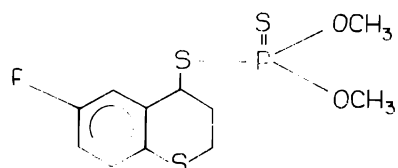
WZÓR 49



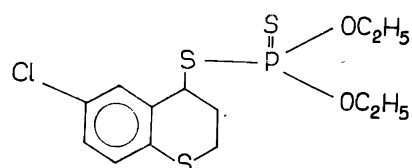
WZÓR 50



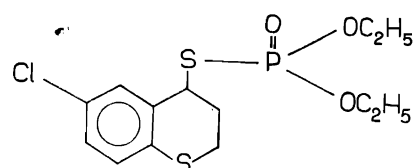
WZÓR 51



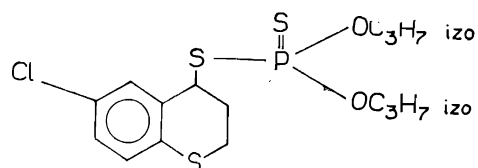
WZÓR 52



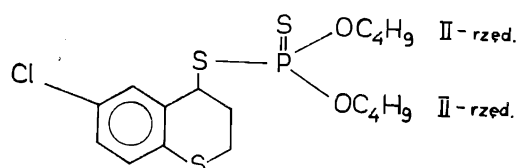
WZÓR 57



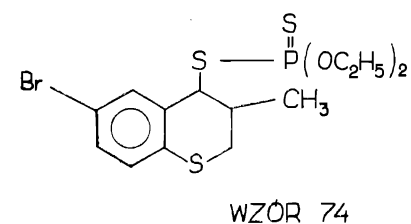
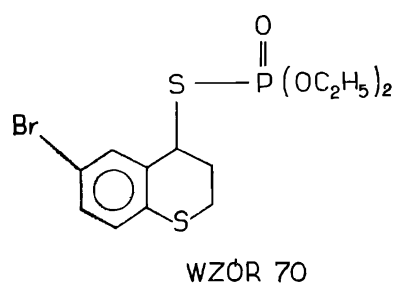
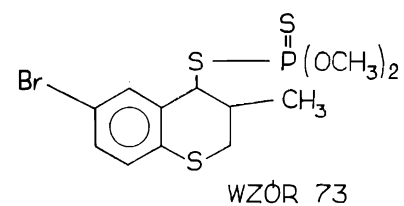
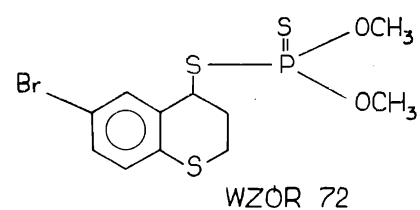
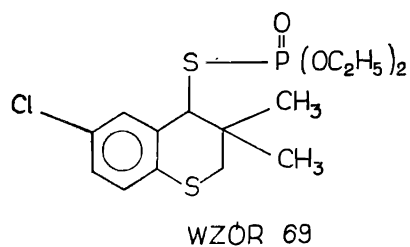
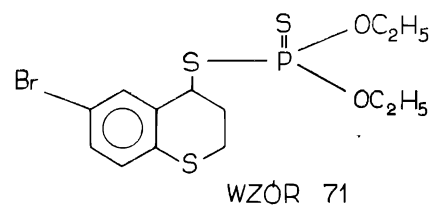
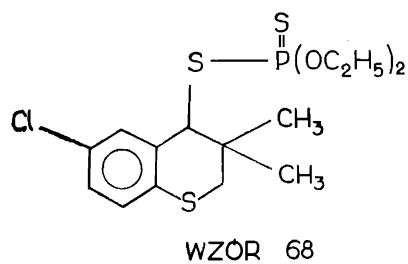
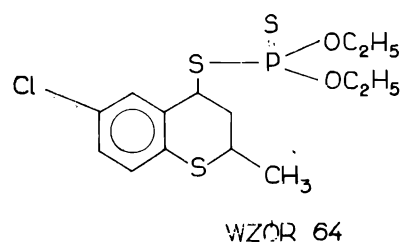
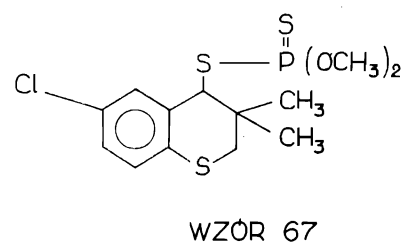
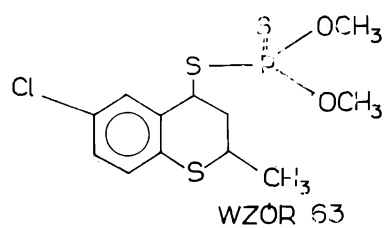
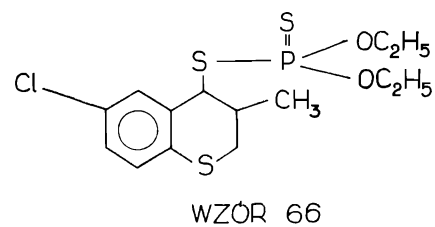
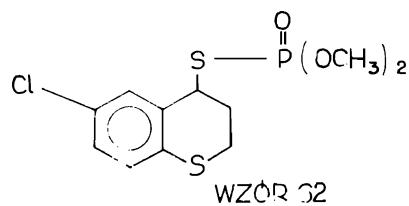
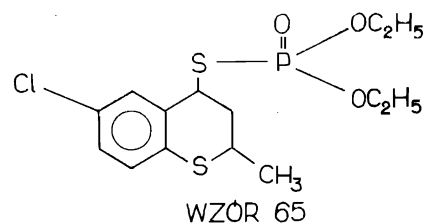
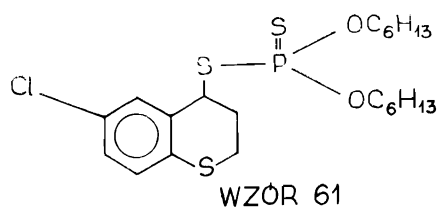
WZÓR 58

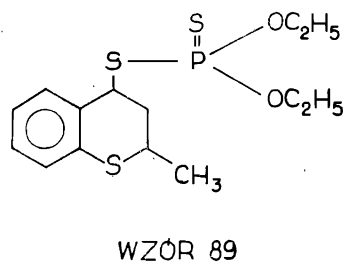
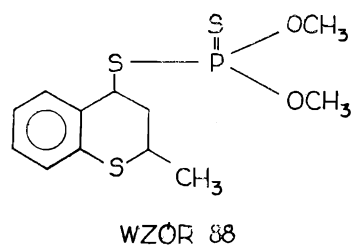
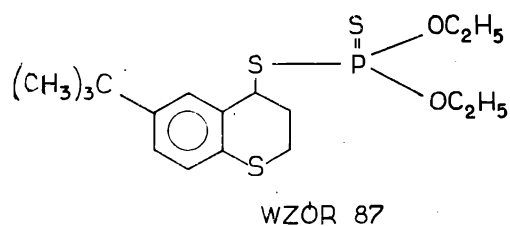
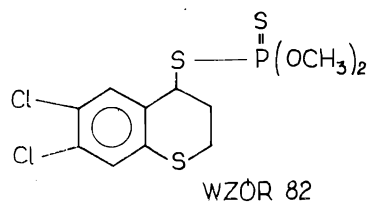
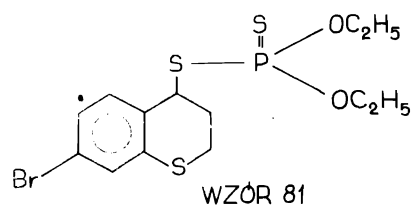
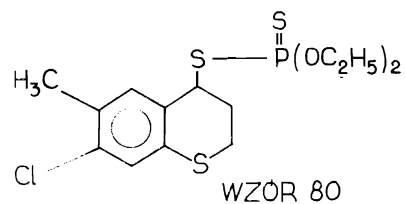
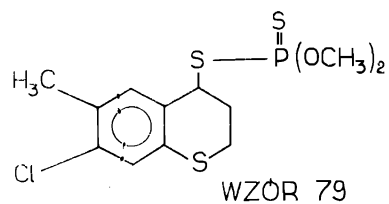
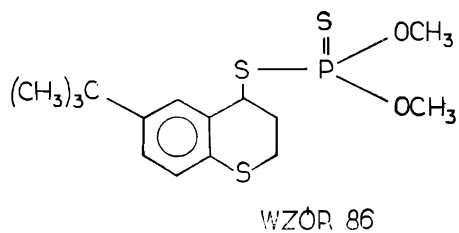
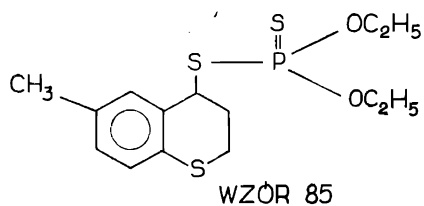
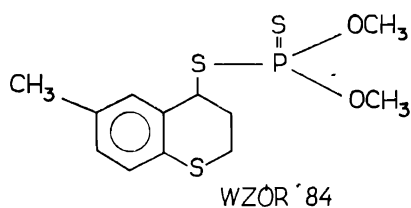
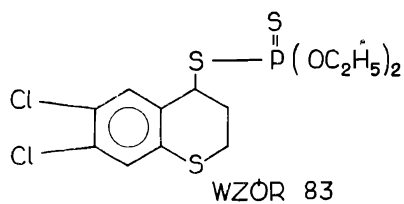
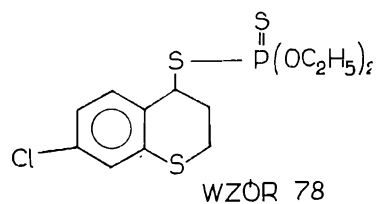
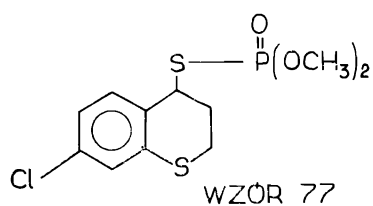
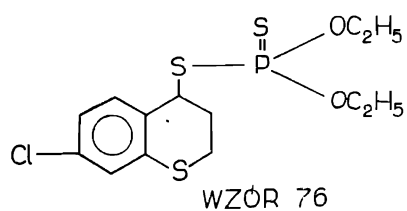
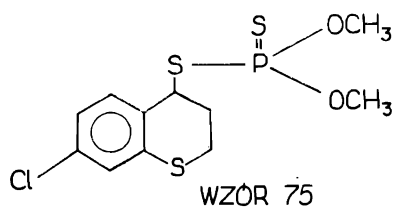


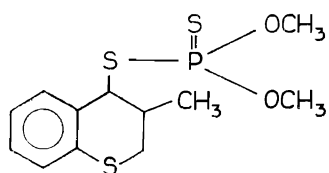
WZÓR 59



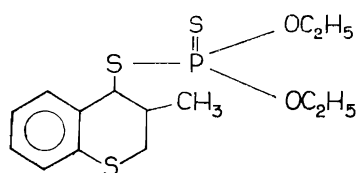
WZÓR 60



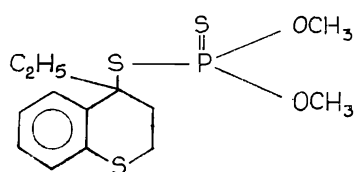




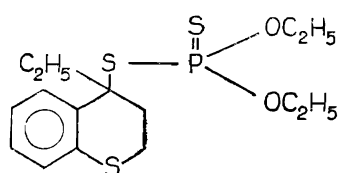
WZOR 90



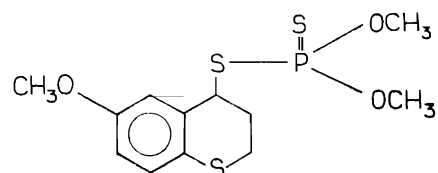
WZOR 91



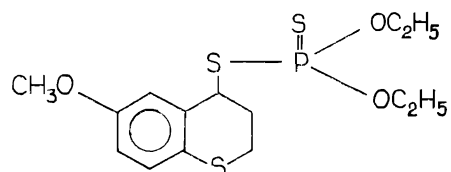
WZOR 92



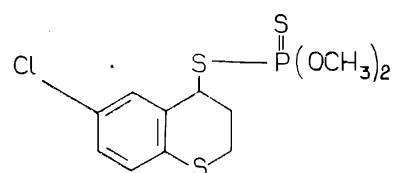
WZOR 93



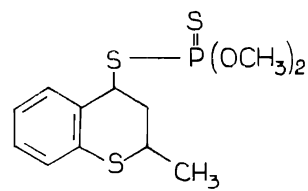
WZOR 94



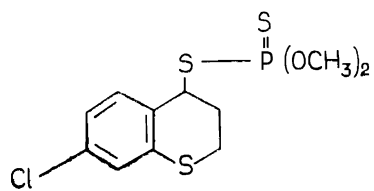
WZOR 95



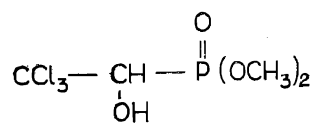
WZOR 96



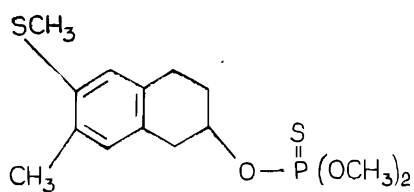
WZOR 97



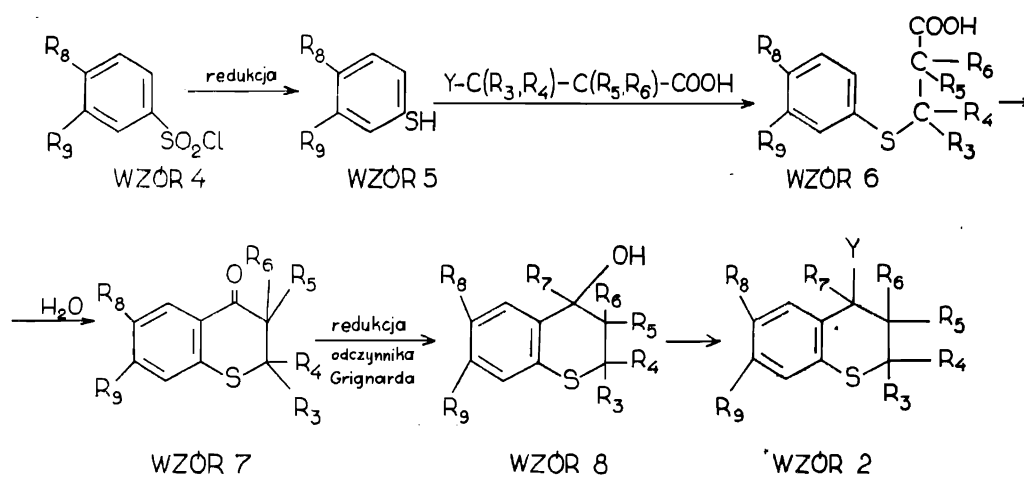
WZOR 98



WZOR 99



WZOR 100



SCHEMAT