



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.05.76 (P. 189289)

Pierwszeństwo: 07.05.75 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 12.04.77

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1979

Int. Cl.² A01N 9/12
A01N 9/20

Twórca wynalazku: Victor Lawrence Rizzo

Uprawniony z patentu: The Upjohn Company, Kalamazoo (Stany Zjed-
noczone Ameryki)

Środek do zwalczania szkodników

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników, zwłaszcza owadów i roztoczy, zawierający oprócz znanego nośnika i/lub rozcieńczalnika co najmniej jedną nową pochodną fenylformamidyny o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R_2 oznacza atom wodoru, atom chlorowca lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R_3 i R_4 są jednakowe i oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe o 1—8 atomach węgla, rodniki chlorowcoalkilowe, aryloalkilowe lub alkanokarbonylowe o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, rodniki cykloalkilowe o 3—6 atomach węgla lub rodniki aryłowe, albo R_3 i R_4 razem oznaczają grupę piperydynową, morfolinową, pirazolową, trójbromopirazolową, N-metylopiperazynową, pirolową, pirolidynową albo pirolidonową.

Środki według wynalazku są skuteczne w zwalczaniu szkodników, zwłaszcza bezkręgowych, przy czym są one trwałe podczas magazynowania oraz podczas stosowania na otwartym terenie, a równocześnie w stosowanych zwykle stężeniach mają tylko nieznaczny toksycydzny stosunek do ssaków. Środki te działają zabójczo na szkodniki przy zetknięciu, a równocześnie są wchłaniane przez układ naczyniowy wielu roślin, np. bawełny i działają zabójczo układowo na dorosłe osobniki składników odżywiających się taką rośliną, nie szkodząc owadom nieszkodliwym dla tej rośliny, a nie żyjącym się nią. Środki według wynalazku działają

2

też zabójczo na jaja szkodników, zwłaszcza roztoczy, a także motyli. Są one skuteczne przy zwalczaniu takich szkodników bezkręgowych jak Phylum Arthropoda, np. owadów, szkodników rzędu Coleoptera, np. *Anthonomus grandis*, Boheman, rzędu Lepidoptera, np. *Prodenia eridania* Cramer, klasy Arachnida, np. rzędu Acarina, takich jak np. *Tetranychus telarius* Linnaeus lub *Tetranychus urticae* Koch.

Środki według wynalazku działają szkodnikobójczo również wpływając na zachowanie się szkodników w poszczególnych stadiach ich rozwoju. Na przykład, liście roślin potraktowane tymi środkami oddziałują odpychająco i zniechęcają młode larwy motyli, mszyce i roztocze do osadzania się na tych liściach, co zmniejsza stopień zaatakowania rośliny przez szkodniki. Również dorosłe motyle nie składają jaj na częściach roślin potraktowanych tymi środkami. Poza tym, dorosłe motyle stykające się z tymi środkami wykazują objawy zatrucia, przejawiające się w zwiększonym trzepotaniu skrzydłami i utracie łuski na skrzydłach, co przyspiesza **zamieranie motyli**.

W środkach według wynalazku związki o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają podane wyżej znaczenie, stosuje się ze znanymi rozcieńczalnikami i/lub nośnikami. Związki o wzorze 1 mające w pokojowej temperaturze konsystencję stałą mogą stanowić substancję czynną środków według wynalazku w postaci pyłów, granulatów,

proszków dających się zwilżyć, koncentratów dających się emulgować lub w postaci wodnych dyspersji albo roztworów. Związki o wzorze 1 ciekłe w temperaturze pokojowej można stosować w środkach w postaci koncentratów dających się emulgować, wodnych dyspersji, roztworów, preparatów aerosolowych itp.

Środek według wynalazku może też zawierać dodatki znanych substancji szkodnikobójczych, np. takich jak malathion, azinphosmethyl, carbaryl, methoxychlor itp.

Środki według wynalazku można stosować w postaci wodnych preparatów do rozpylania, nie zawierających stałego nośnika. Preparaty takie stosuje się za pomocą znanych urządzeń, przy czym preparaty te mogą też mieć postać równomiernych dyspersji lub roztworów. Wodne preparaty do rozpylania, nie zawierające nośnika, wytwarza się ze stężonych roztworów związków o wzorze 1 w organicznym rozpuszczalniku, mieszającym się lub nie mieszającym się z wodą. Związki o wzorze 1, które są w pewnej mierze rozpuszczalne w wodzie, można rozpuszczać w rozpuszczalniku mieszającym się z wodą, np. w etanolu, a następnie mieszać z wodą, otrzymując homogeniczne roztwory. Związki o wzorze 1 trudniej rozpuszczalne w wodzie można rozpuszczać w organicznym rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, a następnie dyspergować te roztwory w wodzie, otrzymując równomiernie dyspersje, np. emulsje. W emulsji typu olej w wodzie rozpuszczalnik zdyspergowany w wodnej fazie zawiera związek o wzorze 1 i w ten sposób można otrzymywać wodny preparat do rozpylania, zawierający związek 1 nierozpuszczalny w wodzie. Stosując rozpuszczalniki, w których związki o wzorze 1 są łatwo rozpuszczalne, można otrzymywać wysoce stężone roztwory związków o wzorze 1. Można też stosować równocześnie więcej niż jeden rozpuszczalnik, dzięki czemu otrzymuje się bardziej stężone roztwory. Należy się przy tym kierować tym, aby związek o wzorze 1 był utrzymywany w stężeniu odpowiednim do zwalczania szkodników.

Środki według wynalazku w postaci koncentratów dających się emulgować wytwarza się rozpuszczając związek o wzorze 1 i substancję powierzchniowo czynną w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, to jest w rozpuszczalniku, którego rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 20–30°C wynosi mniej niż 2,5% objętościowych. Jako rozpuszczalniki stosuje się w tym celu np. cykloheksanon, keton metylopropylowy, oleje parafinowe o lepkości według Saybolta wynoszącej 40–85 sekund i pozostałości nie dającej się sulfonować wynoszącej więcej niż 90%, dwuchloroetylen, węglowodory aromatyczne, takie jak nafta, olej do silników wysokoprężnych itp. W razie potrzeby można stosować i drugi rozpuszczalnik np. keton metyloetylowy, aceton, izopropanol itp., w celu zwiększenia rozpuszczalności związku o wzorze 1. Po zmieszaniu takiego koncentratu z wodą otrzymuje się wodne emulsje o żądanym stężeniu.

Stężenie związków o wzorze 1 w koncentratkach dających się emulgować wynosi około 5–50%,

korzystnie 10–40% wagowych. Koncentrat zawierający 20% wagowych związku o wzorze 1 rozpuszczonego w podanym wyżej rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą można mieszać z wodą w ilości 13 ml koncentratu na 3,7 litra wody, otrzymując mieszaninę zawierającą 700 części wagowych związku o wzorze 1 na 1 milion części wagowych /ppm/ ciekłego nośnika. W analogiczny sposób wytwarza się roztwory o innych stężeniach.

Opisane wyżej koncentraty do wytwarzania wodnych dyspersji lub emulsji mogą też korzystnie zawierać substancje pochłaniające wilgoć i opóźniające wysychanie środka stykającego się z podłożem, na którym jest on stosowany. W tym celu stosuje się znane substancje, np. glicerynę, glikol dwuetylenowy lub rozpuszczalne związki ligninowe, takie jak ligninosulfonian wapnia itp.

Przy wytwarzaniu środków według wynalazku w postaci aerozoli, związek o wzorze 1 można rozpuszczać w acetonie lub w mieszaninie acetonu z ciężkim olejem naftowym i mieszać w grubościennym zbiorniku z czynnikiem nośnikiem aerosolowym, takim jak chlorek metylu lub dwuchlorodwufuorometan.

Środki według wynalazku stosuje się w znany sposób w miejscach występowania bezkręgowych szkodników, np. na polach roślin uprawnych, w sadach, plantacjach drzew lub krzewów użytkowych, w zagrodach rolniczych, pomieszczeniach dla zwierząt itp., w których występują lub mogą występować szkodniki. Powierzchnię ziemi, budynków lub rośliny można opryskiwać emulsją lub roztworem środka stosując znane, przenośne i ręcznie uruchamiane rozpylacze. Środki w postaci past lub maści można rozsmarowywać, zapewniając ochronę przed szkodnikami w ciągu dłuższego czasu.

Sposoby stosowania środków według wynalazku zależą oczywiście od wielu czynników, takich jak nasilenie występowania szkodników, ich rodzaj i miejsce występowania, rodzaj stosowanej substancji czynnej, wiek i stopień rozwoju roślin poddawanych ochronie, warunków atmosferycznych itp. Ogólnie biorąc środki według wynalazku są skuteczne przy stosowaniu ich o stężeniach 1000, 500, 100, 50 i nawet 30 części wagowych na milion. Niektóre szkodniki bezkręgowie są mniej odporne od innych. Sposoby ustalania minimalnych stężeń skutecznych przeciwko określonym szkodnikom są znane np. z opisów patentowych St. Zj. Am. nr nr 3 474 170, 3 476 836 i 3 478 029. Ogólnie biorąc, środki według wynalazku są skuteczne, gdy stosuje się je w stężeniach 30–6000, zwłaszcza 100–4000 części wagowych substancji czynnej na milion.

Działanie szkodnikobójcze środków według wynalazku badano następującymi metodami:

Metoda określania skuteczności działania rozczobójczego przeciw *Tetranychus urticae*. Sadzonki fasoli *Phaseolus limensis*/ odmiany Henderson bush z oderwanym jednym liściem zakażano 24 godziny przed zabiegiem dorosłymi osobnikami *Tetranychus urticae*, umieszczając po 10 osobników na każdym liściu. Rośliny opryskano pod ciśnieniem 1,19 kG/cm² za pomocą obrotowego opryskiwacza

ręcznego De Vilibis, stosując dające się emulgować 18% koncentraty i prowadząc opryskiwanie do ska-
pywania preparatów z liści. Rośliny pozostawiono
do wyschnięcia, następnie szypułki liściowe otoczono
lanoliną i rośliny umieszczono w cieplarni w
temperaturze 26,5–32°C. Po upływie 5 godzin od
zabiegu poddano obserwacji roztocza, które opusz-
czały dolną powierzchnię liści roślin po wysnutej
nici oraz roztocza, które schodząc w dół po roś-
linie grzęzły w lanolinie. Zanotowano liczbę roś-
lin, z których roztocza opuszczały się po wysnu-
tych niciach oraz liczbę roślin, z których roztocza
schodziły /0—1 ugrzęźniętych w lanolinie osob-
ników — brak schodzenia, 2—5 ugrzęźniętych
osobników — umiarkowane schodzenie, ponad 5
ugręźniętych osobników — masowe schodzenie/.
Po upływie 4 dni od zabiegu zbadano uważnie
dolne powierzchnie liści na obecność żywych lub
nieżywych dorosłych osobników. Pierwsze 20 spo-
strzeżonych osobników brano pod uwagę przy
obliczeniach. W przypadku obecności mniej niż
20 osobników, wszystkie znalezione osobniki bra-
no pod uwagę przy obliczeniach.

Rezultaty prób przedstawiono w tablicy 1. W
tablicy tej M oznacza umiarkowane schodzenie roz-

toczy z roślin, a H oznacza masowe schodzenie
roztoczy z roślin.

**Metoda określania skuteczności działania rozto-
czobójczego przeciw Panonychus citri przy róż-
nych stężeniach substancji czynnej.** Sadzonki fa-
soli /Phaseolus limensis/ w stadium jednolistko-
wych, hodowane w doniczkach o średnicy 7,6 cm,
zakażono dorosłymi osobnikami Panonychus citri,
stosując po 20 osobników na roślinę, po czym roś-
liny umieszczono w cieplarni w temperaturze
26,5–35°C przy wilgotności względnej 75–95%. Po
upływie 48 godzin rośliny opryskano za pomocą
opryskiwacza obrotowego emulsjami dających się
emulgować 18% koncentratów N-metylo-N-/N-me-
tylopiperazynotio-/N'-2,4-ksyliloformamidyny, o za-
wartości 11, 33 i 100 części na milion tej sub-
stancji czynnej. Opryskiwanie prowadzono pod ciś-
nieniem 1,19 kG/cm² przez 12,5 sekundy z każdej
strony rośliny. Po wyschnięciu roślin umieszczono
je ponownie w cieplarni. Po upływie 48 godzin
od zabiegu określono w procentach śmiertelność
dorosłych osobników, biorąc pod uwagę liczbę osob-
ników na liściach /2 liście na roślinie/, na których
liczba ta nie przekraczała 25 osobników.

Tablica 1

Związek o wzorze	Ilość substan- cji czynnej części na milion	Liczba roślin opuszczonych przez roztocza		Osobniki dorosłe nieżywe /Całkowita liczba dorosłych osobników				Całko- wita skory- gowana śmiertel- ność — %
		opusz- czanie po wy- snutych niciach	schodze- nie w dół rośliny	Próba 1	Próba 2	Próba 3	Próba 4	
R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =Cl R ₃ =R ₄ =CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	25	0	0	6/20	3/20	3/18	2/20	0
	75	0	0	2/20	1/20	4/20	4/20	0
	225	1	2M	1/18	7/20	3/9	12/19	20
R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =CH ₃ R ₃ i R ₄ tworzą grupę piperydynową	25	0	0	8/17	3/14	2/6	3/8	21
	75	1	0	2/9	1/4	3/7	9/10	38
	225	1	4M	1/1	11/11	3/3	0/2	85
R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =CH ₃ R ₃ i R ₄ tworzą grupę morfolinową	25	0	0	2/8	7/10	1/14	15/20	51
	75	0	3M, 1H	1/1	4/4	0/3	7/13	51
	225	0	1M, 3H	13/14	5/5	8/8	3/3	96
R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =Cl R ₃ =R ₄ =CH/CH _{3/2}	25	0	0	4/20	4/20	1/13	3/18	0
	75	0	3M, 1H	16/20	6/19	6/16	8/19	37
	100	0	1M, 3H	17/20	0/4	3/8	5/8	53
R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =Br R ₃ =R ₄ =CH/CH _{3/2}	25	0	1M	3/19	6/19	6/20	3/20	5
	75	0	2M, 1H	0/13	7/10	4/14	2/20	5
	225	0	2M, 2H	7/20	1/12	7/20	1/10	9
R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =Cl R ₃ =CH ₃ ; R ₄ =rodnik fenyłowy	25	0	0	9/18	9/20	8/17	8/20	45
	75	0	4H	10/15	9/20	11/20	2/20	44
	225	0	1M, 1H	9/20	9/20	9/20	15/20	52
R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =Cl R ₃ =CH ₂ -CH ₃ ; R ₄ =rodnik fenyłowy	25	0	2M, 2H	14/20	7/20	2/20	1/20	30
	75	0	1M, 3H	6/20	8/20	8/20	11/20	41
	225	0	4H	12/20	5/20	5/8	10/13	56

Wyniki prób przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Ilość substancji czynnej części na milion	Liczba dorosłych osobników nieżywych/Całkowita liczba dorosłych osobników			Średnia skorygowana śmiertelność — %
	Próba 1	Próba 2	Próba 3	
11	13/16	11/14	22/25	80
33	23/25	18/18	18/18	97
100	24/25	16/16	12/12	98

Metoda określania skuteczności niszczenia jaj *Trichoplusia ni*. Na 2 kwadratowe kawałki papieru o długości boku 2,54 cm naniesiono po 40–160 jaj *Trichoplusia ni*, złożonych nie wcześniej niż przed 16 godzinami. Ze związków stanowiących substancję czynną środków według wynalazku sporządzono dający się emulgować 10% i 18% koncentrat. Kawałki papieru pokryte jajami zanurzono do wodnych emulsji badanych związków, pozostawiono do wyschnięcia i umieszczono na szalkach Petriego o średnicy 9 cm. Szalki zamknięto szczelnie, aby zapobiec wydostawaniu się wylęgających się larw, a następnie przechowywano w temperaturze 26,5°C. Po upływie 3 dni od zabiegu zanotowano liczbę wylęgłych larw i liczbę larw, które po wylęgu zginęły w stadium czasnej główki. Na podstawie tych liczb określano stopień zniszczenia wykluwających się jaj w procentach. Wyniki prób podano w tablicy 3.

Tablica 3

Związek o wzorze 1	Stężenie koncentratu %	Ilość substancji czynnej części na milion	Śmiertelność — %		Średnia skorygowana śmiertelność — %
			Próba 1	Próba 2	
$R_1=CH_3$; $R_2=Cl$; $R_3=R_4$ =rodnik benzylowy	10	4 16 64	63 98 100	36 98 100	97 98 100
$R_1=CH_3$; $R_2=Cl$; $R_3=CH_3$; R_4 =rodnik fenylowy	18	4 16 64	73 88 100	32 87 99	50 87 99

Metoda określania wpływu sztucznie wywołanego deszczu na reszkowe działanie szkodnikobójcze na liściach roślin. Sadzonki fasoli (*Phaseolus limensis*/ odmiany Henderson bush w stadium jedno-
listkowym hodowano na tacach o wymiarach 5,08 cm×12,70 cm×17,78 cm po trzy rośliny na tacy. Górne powierzchnie liści roślin opryskano wodnymi emulsjami dających się emulgować koncentratów badanych związków w ilości 142 l/akr, po czym rośliny pozostawiono do wyschnięcia w ciągu 1, go-
dziny i podzielono na zestaw A i zestaw B.

Zestaw A umieszczono na stole obrotowym i górne powierzchnie ich liści zroszono sztucznie wy-

wołanym deszczem, dostarczając każdej roślinie w ciągu 37 minut 25,4 mm deszczu padającego pod ciśnieniem 0,14 kG/cm². Rośliny pozostawiono do wyschnięcia w ciągu 1 godziny, w którym to czasie zerwano z każdej rośliny po 2 liście, które umieszczono na wilgotnych sączkach w 3 szalkach Petriego. Do każdej szalki wprowadzono po 10 larw *Spodoptera eridania* w pierwszej formie stadium międzywylinkowego, po czym szalki szczelnie zamknięto i przechowywano je w temperaturze 21°C.

Zestaw B służył jako rośliny kontrolne. Suszenie tego zestawu kontynuowano w ciągu 1,5 godziny, po czym zerwano liście, z którymi postępowano dalej tak jak z liśćmi roślin zestawu A. Po upływie 3 dni od zakażenia określono śmiertelność w procentach. Wyniki prób przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Związek o wzorze 1	Dawka substancji czynnej w kg/akr	Średnia śmiertelność — %	
		Cieplarnia	Sztuczny deszcz
$R_1=CH_3$; $R_2=Cl$ $R_3=R_4$ =rodnik benzylowy	0,45/16 0,45/8 0,45/4	37 63 60	57 60 47
$R_1=CH_3$; $R_2=Cl$ $R_3=R_4$ =rodnik fenylowy	0,45/16 0,45/8 0,45/4	67 50 87	40 67 50

Związki o wzorze 1 wytwarza się w ten sposób, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 3, w którym R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie.

Wariant tego sposobu polega na tym, że sól kwasu mineralnego ze związkiem o wzorze 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z dwuchlorkiem siarki w obecności substancji wiążącej kwas, po czym otrzymany związek o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z aminą o ogólnym wzorze 5, w którym R_3

i R₄ mają wyżej podane znaczenie, również w obecności substancji wiążącej kwas. Jako substancje wiążące kwas stosuje się znane środki stosowane do tego celu, zwłaszcza trzeciorzędowe aminy, np. trójmetyloaminę, trójetyloaminę, trójpropyloaminę, trójbutyloaminę lub pirydynę. Reakcję prowadzi się korzystnie w środowisku obojętnego rozpuszczalnika organicznego, np. czterowodorofuranu, benzenu, eteru dwuetylowego lub chlorku metylenu. Korzystnie zwłaszcza stosuje się czterowodorofuran.

Ilość zużytego rozpuszczalnika nie ma decydującego znaczenia, ale korzystnie powinna być dostateczna do rozpuszczenia wyjściowej formamidyny o wzorze 2. Reakcję można prowadzić w różnej temperaturze, np. od -30°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, ale korzystnie stosuje się temperaturę około 0°C. Postęp reakcji kontroluje się zwykłymi sposobami, np. badając widmo magnetycznego rezonansu jądrowego, które powinno wykazywać obecność związku o wzorze 1. Można też do tego celu stosować metodę chromatografii cienkowarstwowej. Po zakończeniu reakcji związek o wzorze 1 wyosabia się zwykłymi sposobami, np. przez odsączenie w celu oddzielenia stałych pozostałości i oddestylowanie rozpuszczalnika z przesączu.

Przykładami szczególnie korzystnych związków o wzorze 1, stanowiących substancję czynną środków według wynalazku, są:

N-metylo-N-[(dwufenyloamino/-tio)-N'-2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyna,

N-metylo-N-[(N-cykloheksyloamino/-tio)-N'-2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyna,

N-metylo-N-[(dwu-n-butyloamino/-tio)-N'-2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyna,

N-metylo-N-(morfolinotio)-N'-2,4-ksyliloformamidyna,

N-metylo-N-(piperydynotio)-N'-2,4-ksyliloformamidyna,

N-metylo-N-[(dwuizopropylamino/-tio)-N'-2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyna,

N-metylo-N-[(dwu-n-butyloamino/-tio)-N'-2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyna,

N-metylo-N-[(dwuizopropylamino/-tio)-N'-2-metylo-4-bromofenylo/-formamidyna,

N-metylo-N-[(N-etyloanilino/-tio)-N'-2,4-ksyliloformamidyna,

N-metylo-N-[(N-metyloanilino/-tio)-N'-2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyna,

N-metylo-N-[(N-etyloanilino/-tio)-N'-2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyna

i N-metylo-N-(morfolinotio)-N'-2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyna.

Związki wyjściowe o wzorze 2, w których R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, są znane z opisu patentowego St. Zj. Am. nr 3 887 619, a chlorki amidosulfenylowe o wzorze 3, w których R₃ i R₄ mają wyżej podane znaczenie, można wytwarzać np. sposobem podanym w opisie patentowym Rep. Fed. Niemiec nr 1 131 222.

Związki o ogólnym wzorze 4, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, są związkami nowymi.

Przykładowo chlorek metylo-/N-2,4-ksyliloformamidoilo/-amidosulfenylu otrzymuje się korzystnie w ten sposób, że do roztworu 19,8 g /0,1 mola/ chlorowodoru N-metylo-N'-2,4-ksyliloformamidyny w 250 ml chlorku metylenu dodaje się 20,2 g /0,2 mola/ trójetyloaminy, chłodzi mieszaninę do temperatury -10°C i utrzymując temperaturę poniżej 0°C wkrapla roztwór 10,3 g /0,1 mola/ dwuchlorku siarki w 10 ml dwuchlorku metylenu. Następnie pozostawia się mieszaninę do ogrzania do temperatury 15°C, odparowuje około 2/3 dwuchlorku metylenu w obrotowej wyparce i dodaje 250 ml heksanu, po czym odparowuje się resztę dwuchlorku metylenu i ponownie dodaje 250 ml heksanu. Otrzymany roztwór chlorku metylo-/N-2,4-ksyliloformamidoilo/-amidosulfenylu i zawieszinę trójetyloaminy można następnie stosować do reakcji z odpowiednią aminą o wzorze 5, w celu otrzymania związku o wzorze 1.

W sposób analogiczny do wyżej podanego, lecz stosując zamiast chlorowodoru N-metylo-N'-2,4-ksyliloformamidyny chlorowodorek N-metylo-N'-4-chloro-2-metylofenylo/-formamidyny, otrzymuje się chlorek metylo-[N-4-chloro-2-metylofenylo/-formamidoilo]-amidosulfenylu.

Poniżej podano przykłady środka według wynalazku. W przykładach tych, o ile nie zaznaczono inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe.

Przykład I. Środek w postaci koncentratu dającego się emulgować, zawierający następujące składniki:

N-metylo-N-[(dwumetyloamino/-tio)-N'-2,4-ksyliloformamidyna	15,0%
techniczny alkilonaftalen o temperaturze wrzenia 238—293°C	19,7%
ksylen	17,4%
aceton	17,4%
dwuchloroetylen	25,4%

mieszanina alkiloarylosulfonianów i alkilofenoksyopolietoksyetanoli /preparat

Triton X—151/	5,1%
---------------	------

wytwarza się mieszając 15,0 kg N-metylo-N-[(dwumetyloamino/-tio)-N'-2,4-ksyliloformamidyny, 19,7 kg preparatu Velsicol AR50, 17,4 kg ksylenu, 17,4 kg acetonu, 25,4 kg dwuchloroetyleny i 5,1 kg preparatu Triton X—151. 4,37 kg otrzymanego koncentratu miesza się z 37 litrami wody, otrzymując emulsję do rozpylania, zawierającą około 11 000 części wagowych substancji czynnej na 1 milion części emulsji. Emulsję tę stosuje się do zwalczania roztoczy w ilości około 92 litry na 1 ha.

Przykład II. Środek w postaci koncentratu dającego się emulgować, zawierający następujące składniki:

N-metylo-N-[(dwumetyloamino/-tio)-N'-2,4-ksyliloformamidyna	40,0%
techniczny alkilonaftalen o temperaturze wrzenia 238—293°C /Velsicol AR50/	13,7%
ksylen	12,3%
aceton	11,3%
dwuchloroetylen	17,7%

mieszanina alkiloarylosulfonianów i alkilofenoksyopolietoksyetanoli /Triton X—151/

5,0%

wytwarza się mieszając 40,0 kg podanej wyżej

substancji czynnej, 13,7 kg preparatu Velsicol AR50, 12,3 kg ksylenu, 11,3 kg acetonu, 17,7 kg dwuchloroetyleny i 5,0 kg preparatu Triton X—151. 760 g tego koncentratu miesza się z 37 litrami wody, otrzymując emulsję do rozpylania zawierającą około 8000 części wagowych substancji czynnej na 1 milion części emulsji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania szkodników w rolnictwie, **znamienny tym**, że oprócz znanego nośnika zawiera jako czynną substancję co najmniej jeden nowy związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R_2 oznacza atom wodoru, atom chlorowca lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe o 1—8 atomach węgla, rodniki chlorowcoalkilowe, aryloalkilowe lub alkanokarbo-
nylowe o 1—4 atomach węgla w rodniku alkilowym, rodniki cykloalkilowe o 3—6 atomach węgla lub rodniki aryłowe, albo R_3 i R_4 razem oznaczają grupę piperidynową, morfolinową, pirazolową, trójbromopirazolową, N-metylopiperazynową, pirolową, piroolidynową albo piroolidonową.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-N-[/dwufenyloamino/-tio]-N'-/2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyne.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-N-[/N-cykloheksylometyloamino/-tio]-N'-/2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyne.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-N-[/dwu-

benzyloamino/-tio]-N'-/2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyne.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-N-/morfolinotio/-N'-2,4-ksyliloformamidyne.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-N-/piperidynotio/-N'-2,4-ksyliloformamidyne.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-N-[/dwuizopropiloamino/-tio]-N'-/2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyne.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-N-[/dwu-n-butyloamino/-tio]-N'-/2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyne.

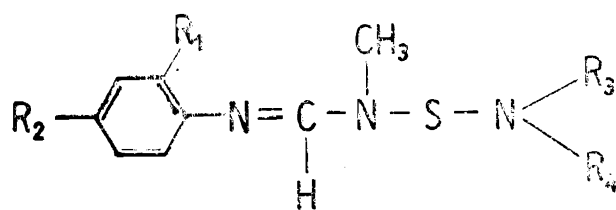
9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-N-[/dwuizopropiloamino/-tio]-N'-/2-metylo-4-bromofenylo/-formamidyne.

10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-[/N-etyloanilino/-tio]-N'-2,4-ksyliloformamidyne.

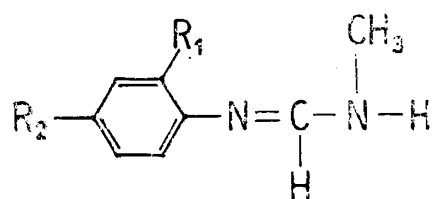
11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-N-[/N-metyloanilino/-tio]-N'-/2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyne.

12. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-N-[/N-etyloanilino/-tio]-N'-/2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyne.

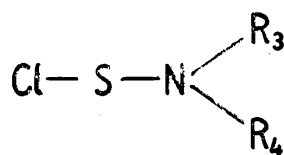
13. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-metylo-N-/morfolinotio/-N'-/2-metylo-4-chlorofenylo/-formamidyne.



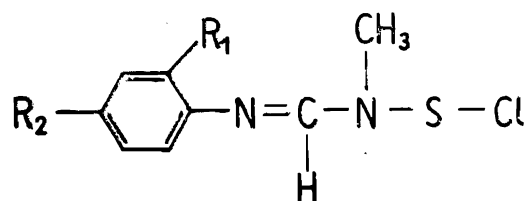
Wzór 1



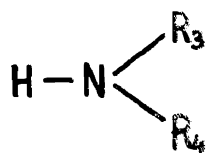
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5