



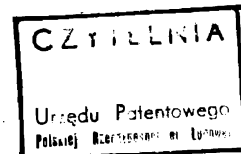
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.06.75 (P. 181230)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.77

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1979



Int. Cl.² A01N 9/36
C07F 9/08
C07D 277/24

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Roussel Uclaf, Paryż (Francja)

Środek owadobójczy i/lub roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i/lub roztoczobójczy, który zawiera jako substancję czynną nowe pochodne tiazolu o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza łańcuch alkilowy zawierający od 3 do 5 atomów węgla, który może być podstawiony przez jeden tlen ketonowy lub przez grupę alkiloksykarbonylową zawierającą od 2 do 6 atomów węgla a R oznacza grupę alkilową zawierającą 2 lub 3 atomy węgla.

Związki o ogólnym wzorze 1 posiadają istotne własności owadobójcze i/lub roztoczobójcze, które czynią je użytecznymi w rolnictwie do zwalczania owadów i/lub roztoczy.

Własności owadobójcze tych związków mogą być wykazane w szczególności przez próby przeprowadzone na *Drosophila melanogaster*, na *Blattella germanica*, na *Sitophilus granarius*, na *Musca domestica*, na gąsiennicach *Spodoptera litoralis*, na larwach *Musca domestica*. Ich własności roztoczobójcze mogą być uwidocznione w szczególności przez próby przeprowadzone na *Tetranychus urticae*.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku otrzymuje się w ten sposób, że przeprowadza się reakcję w obecności czynnika zasadowego związku o ogólnym wzorze 2 z chłorotiofosforanem o wzorze 3, w których to wzorach A i R zachowują poprzednio wskazane znaczenie.

Czynnik zasadowy może być na przykład, węglanem potasu, wodorkiem sodu lub trójetyloami-

2

ną. Reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym takim, jak aceton, acetonitryl, czterowodorofuran lub dwumetylofurnamid.

Niektóre związki o wzorze 2 są opisane w literaturze. Są to 2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-on, 2,3,5,6,7,8-sześciowodoro-4H-cyklopentatiazolino-2-on i 2,3,5,6,7,8-sześciowodoro-4H-cykloheptatiazolino-2-on opisane przez De Sevensa i innych Am. Soc. 79 5263(1957).

Związki o wzorze 2, które nie są opisane w literaturze mogą być wytworzone przez kondensację tiokarbaminanu alkilowego ze związkiem o ogólnym wzorze 4.

Środek według wynalazku może występować w postaci proszków, granulek, zawiesin, roztworów zawierających ponadto jeden lub kilka składników czynnych, czynników powierzchniowo-czynnych kationowych, anionowych lub niejonowych, proszki obojętne takie jak talk, glinki, krzemiany, diatomit, nośniki takie jak, woda, alkohol, węglowodory lub inne rozpuszczalniki organiczne, olej nieorganiczny, zwierzęcy lub roślinny. Płyny owadobójcze do rozpylania na liściach powinny zawierać od 10 do 80% wagowych substancji czynnej. Płyny roztoczobójcze do rozpylania na liściach powinny zawierać od 20 do 80% wagowych substancji czynnej.

Przytoczone przykłady nieograniczają objasniając wynalazek.

Przykład I. 7-okso-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-on.

Zmieszano 29,3 g 2-chloro-1,3-cykloheksanodionu opisanego przez M. Muehlstaedta i innych J. Prakt. Chem. 20, 285(1963) i 21 g tiokarbaminianu etylu, podgrzano mieszaninę reakcyjną do temperatury 140°C, utrzymywano tę temperaturę w ciągu piętnastu minut, wlewo do wody, utworzono osad oddzielono przez odcisnięcie, rekrystalizowano z alkoholu izopropylowego i otrzymano 12,2 g 7-okso-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-onu. Temperatura topnienia: 262°C.

Skład: $C_7H_7NO_2S$.

Obliczony: C% 49,69 H% 4,17 N% 8,28 S% 18,95
Otrzymany: 49,7 4,1 8,0 19,0

Przykład II. 4-karbometoksy-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-on.

Zmieszano 10,5 g tiokarbaminianu etylu, 25,9 g estru metylowego kwasu 3-bromo-2-oksacykloheksanokarboksylowego i 200 cm³ dioksanu, doprowadzono mieszaninę do wrzenia i utrzymywano w tym stanie wrzenia w ciągu szesnastu godzin, zateżono do sucha przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, przeprowadzono chromatografię pozostałości na żelu krzemionkowym z eluentem w postaci mieszaniny różnych części cykloheksanu i octanu etylu i otrzymano 4-karbometoksy-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-onu. Temperatura topnienia: 95°C.

Skład: $C_9H_{11}NO_3S$.

Obliczony: C% 50,71 H% 5,20 N% 6,57
Otrzymany: 50,4 5,2 6,4

Przykład III. 4-karbetykso-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-on.

Postępując w ten sam sposób, jak w przykładzie II wychodząc z estru etylowego kwasu 3-bromo-2-oksacykloheksanokarboksylowego otrzymano 4-karbetykso-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-onu. Temperatura topnienia: 84°C.

Skład: $C_{10}H_{13}NO_3S$.

Obliczony: C% 52,87 H% 5,76 N% 6,16 S% 14,11
Otrzymany: 52,6 5,8 6,1 14,2

Przykład IV. 4-(karbo-n-propoksy)-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-on.

a) 4-karboksy-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-on.

Utrzymywano w stanie wrzenia w ciągu 3 godzin mieszaninę 6,8 g produktu otrzymanego w przykładzie III i 6 cm³ 10 n roztworu sodu w 100 cm³ wody, ochłodzono do temperatury 20°C i dodano 6 cm³ 10 n kwasu chlorowodorowego. Otrzymany osad odcisnięto i przemyto acetonem. Rozpuszczono 1 g surowego produktu na 0,42 g kwaśnego węglanu sodu w 40 cm³ wody, mieszało w ciągu 1 godziny, następnie przemyto octanem etylu i zakwaszono 5 cm³ 1 n kwasu chlorowodorowego. Osad odcisnięto, przemyto wodą, osuszono i otrzymano 0,5 g pożądanego produktu. Temperatura topnienia: 192°C.

b) 4-(karbo-n-propoksy)-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-on.

Mieszano w ciągu 45 minut mieszaninę 29 g produktu otrzymanego w stadium a), 783 g kwaśnego węglanu sodu i 250 cm³ metanolu, następnie odparowano rozpuszczalnik dodano 400 cm³

propanolu i 15,73 g chloromrówczanu etylu. Mieszano w ciągu 48 godzin w temperaturze 20°C, a następnie w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia. Ochłodzono, przesączono i odparowano rozpuszczalnik. Rozpuszczono otrzymany olej w octanie etylu, przemyto wodą, osuszono i odparowano do sucha. Pozostałość rozpuszczono ponownie w gorącym eterze izopropylowym, ochłodzono i odcisnięto otrzymane kryształy. Otrzymano 12 g pożądanego produktu. Temperatura topnienia: 85°C.

Skład: $C_{11}H_{15}NO_3S$.

Obliczony: C% 54,75 M% 6,26 N% 5,80 S% 13,28
Otrzymany: 54,6 6,4 5,6 13,2

Przykład V. 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4,5,6,7-czterowodorobenzotiazol.

Zmieszano 6,2 g 2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-onu, 8,4 g węglanu potasu i 300 cm³ acetonu, doprowadzono do wrzenia i utrzymywano w tym stanie w ciągu jednej godziny, dodano 11,4 g chlorotiofosforanu 0,0-dwuetylu, doprowadzono do wrzenia i utrzymywano w tym stanie w ciągu jednej godziny, mieszało w ciągu dwudziestu czterech godzin w temperaturze otoczenia, usunięto sole nieorganiczne przez filtrację, zateżono do sucha przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem dokonano chromatografię pozostałości na żelu krzemionkowym z eluentem w postaci mieszaniny cykloheksanu i octanu etylu (8-2) i otrzymano 7,3 g 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4,5,6,7-czterowodorobenzotiazolu o $n_D^{22} = 1,532$.

Skład: $C_{11}H_{18}NO_3PS$.

Obliczony: C% 43,0 H% 5,91 N% 4,56 P% 10,08
Otrzymany: 43,3 5,9 4,4 9,8

Przykład VI. 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4,5,6,7-czterowodoro-7-okso-benzotiazol.

Zmieszano 8,4 g 7-okso-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-onu, 10,5 g węglanu potasu i 100 cm³ acetonu, doprowadzono do wrzenia w ciągu 1 godziny, dodano 14,5 g chlorotiofosforanu 0,0-dwuetylu, ogrzewano w temperaturze wrzenia w ciągu 1 godziny, mieszało przez 24 godziny w temperaturze otoczenia, oddzielono przez filtrację sole nieorganiczne, zateżono do sucha przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, dokonano chromatografii pozostałości na żelu krzemionkowym z eluentu w postaci mieszaniny cykloheksanu i octanu etylu (6-4) i otrzymano 3,5 g 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4, 5, 6, 7-czterowodoro-7-okso benzotiazolu. $n_D^{20} = 1,555$.

Skład: $C_{11}H_{16}NO_4PS_2$.

Obliczony: C% 41,11 H% 5,02 N% 4,36 P% 9,64
Otrzymany: 41,5 5,0 4,1 9,7

Przykład VII. 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-5,6,7,8-czterowodoro-4H-cykloheptatiazol.

Zmieszano 8,5 g 2,3,4,5,6,7-sześciowodoro-4H-cykloheptatiazolino-2-onu, 7 g węglanu potasu i 200 cm³ acetonu, doprowadzono do wrzenia w ciągu 1 godziny, dodano 9,5 g chlorotiofosforanu 0,0-dwuetylu, utrzymywano w temperaturze wrzenia w ciągu 24 godzin, usunięto przez filtrację sole mineralne, zateżono do sucha przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, dokonano chromatografii pozostałości na żelu krzemionkowym z eluen-

tem w postaci mieszaniny cykloheksanu i octanu etylu (8÷2) i otrzymano 6 g 2-dwuetoksytiofosforyloksy-5, 6,7,8-czterowodoro-4H-cykloheptatiazolu. $n_D^{20} = 1,5246$.

Skład: $C_{12}H_{20}NO_3PS_2$.

Obliczony: C% 44,85 H% 6,28 N% 4,36 P% 9,64
Otrzymany: 45,1 6,4 4,4 9,6

Przykład VIII. 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-5,6-dwuwodoro-4H-cyklopentatiazol.

Zmieszano 21 g 2,3,5,6-czterowodoro-4H-cyklopentatiazolino-2-onu, 21 g węglanu potasu i 300 cm³ acetonu, doprowadzono do wrzenia w ciągu 1 godziny, dodano 28 g chlorotiofosforanu 0,0-dwuetylu, utrzymywano wrzenie w ciągu 1 godziny, usunięto przez filtrację sole mineralne, zateżono do sucha przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, dokonano chromatografii pozostałości na żelu krzemionkowym z eluentem w postaci mieszaniny cykloheksanu i octanu etylu (8—2) i otrzymano 4 g 2-dwuetyloksytiofosforyloksy-5,6-dwuwodoro-4H-cyklopentatiazolu. $n_D^{20} = 1,5348$.

Skład: $C_{10}H_{16}NO_3PS_2$.

Obliczony: C% 40,93 H% 5,50 N% 4,77 P% 10,56
Otrzymany: 40,9 5,5 4,7 10,4

Przykład IX. 2-(dwuetyloksytiofosforyloksy)-4-karbometoksy-4,5,6,7-czterowodorobenzotiazol.

Zmieszano 4 g 4-karbometoksy-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-onu, 3 g węglanu potasu i 50 cm³ acetonu, doprowadzono do wrzenia w ciągu 1 godziny, dodano 4 g chlorotiofosforanu 0,0-dwuetylu, utrzymywano wrzenie w ciągu 1 godziny, mieszano w ciągu 18 godzin w temperaturze otoczenia, usunięto przez filtrację sole nieorganiczne, zateżono do sucha przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, dokonano chromatografii pozostałości na żelu krzemionkowym z eluentem w postaci mieszaniny cykloheksanu i octanu etylu (8—2) i otrzymano 1,5 g 2-dwuetoksytiofosforyloksy-4-karbometoksy-4, 5, 6,7-czterowodorobenzotiazolu. $n_D^{20} = 1,5261$.

Skład: $C_{13}H_{20}NO_3PS_2$.

Obliczony: C% 42,73 H% 5,52 N% 3,84 P% 8,48
Otrzymany: 43,0 5,7 4,1 8,4

Przykład X. 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4-karbometoksy-4,5,6,7-czterowodorobenzotiazol.

Postępując tak samo, jak w przykładzie V i wychodząc z 7,6 g 4-karbometoksy-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-onu otrzymano 7,5 g 2-dwuetoksytiofosforyloksy-4-karbometoksy-4, 5, 6, 7-czterowodorobenzotiazolu $n_D^{19,5} = 1,5206$.

Skład: $C_{14}H_{22}NO_3PS_2$.

Obliczony: C% 44,31 H% 5,85 N% 3,7 P% 8,16
Otrzymany: 44,15 5,9 3,4 8,3

Przykład XI. 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4-karbo-n-propoksy-4,5,6,7-czterowodorobenzotiazol.

Doprowadzono do wrzenia w ciągu 2 godzin mieszaninę 8 g 4-karbo-n-propoksy-2,3,4,5,6,7-sześciowodorobenzotiazolino-2-onu (otrzymanego według sposobu podanego w przykładzie IV), 250 cm³ acetonu i 5,52 g węglanu potasu, następnie wprowadzono 7,54 g chlorotiofosforanu 0,0-dwuetylu i utrzymywano w stanie wrzenia przez 20 godzin. Mieszaninę przefiltrowano, odparowano do sucha i dokonano chromatografii pozostałości na krze-

mionce z eluentem w postaci mieszaniny cykloheksanu i octanu etylu (7—3). Otrzymano 11,5 g pożądanego produktu. $n_D^{20} = 1,5190$.

Skład: $C_{15}H_{24}NO_3PS_2$.

Obliczony: C% 45,78 H% 6,14 N% 3,55 P% 7,87
Otrzymany: 45,8 6,2 3,5 7,7

Badanie aktywności owadobójczej i roztoczobójczej 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4,5,6,7-czterowodorobenzotiazolu (związek A) i 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4-karbometoksy-4, 5, 6, 7-czterowodorobenzotiazolu (związek B).

I. Badanie własności owadobójczych.

a) Próba na wywilżnych (*drosophila melanogaster*).

Próba ta określa aktywność par. Polega ona na umieszczeniu owadów w pudełku Petri o średnicy 10 cm połączonym osłoną z tergalu z krystalizatorem o tej samej średnicy, w którym umieszczono związek w roztworze acetonowym panującym przed wprowadzeniem owadów. Wykonano trzy próby o różnych stężeniach na 25 osobnikach w każdej próbie (dorosłych od co najmniej 48 godzin). Wyniki wyrażono w procentach śmiertelności po upływie 1 godziny, 4-ch godzin i 6-ciu godzin. Tablica 1 zawiera otrzymane wyniki doświadczalne.

Tablica 1

Badany związek	Stężenie w p.p.m.	500	50	5
Związek A	1 godz.	0	0	0
	4 godz.	100	100	66
	6 godz.	100	100	100

b) Próba na *Blattella germanica*.

Próba ta była przeprowadzona przez zastosowanie miejscowe. Dorosłe samce *Blattella germanica* wybrane według kryterium długości otrzymały dwa mikrolitry acetonowego roztworu badanej substancji pomiędzy drugą a trzecią parą nóg. Po zabiegu owady badane utrzymywano w temperaturze 20°C i karmiono. Kontrolę przeprowadzono w 24 godziny, 48 godzin i 6 dni po zabiegu.

Wyniki doświadczeń wyrażone w procentach śmiertelności zawarto w tablicy 2.

Tablica 2

Badany związek	Stężenie w p.p.m.	1250	625	312,5
Związek A	24 godz.	90	0	0
	48 godz.	90	0	0
	6 dni	100	37	0
Badany związek	Stężenie w p.p.m.	5,000	1250	
Związek B	24 godz.	100	55	
	48 godz.	100	80	
	6 dni	100	90	

c) Próba na *Sitophilus grammus*.

Próba ta była przeprowadzona przez zastosowa-

nie miejscowe. Przygotowano roztwory acetonowe A odpowiadające 5000, 500 i 50 mg substancji czynnej na litr. Umieszczono 0,2 l roztworu acetonowego związku A i B na thorax ventral Sitophilus granarius. Próba ta była przeprowadzona na 50 osobnikach według stężenia i według substancji. Liczono osobniki pozostałe przy życiu i martwe w różnych przedziałach czasu.

Aktywność związków wyrażono w procentach śmiertelności w funkcji czasu. Wyniki podano w tablicy 3.

Tablica 3

Badany związek	Stężenie w p.p.m.	5,000	500	50
Związek A	4 godz.	100	100	100
	24 godz.	100	100	88
	5 dni	100	100	92
Badany związek	Stężenie w p.p.m.	5,000	500	
Związek B	4 godz.	100	100	
	24 godz.	100	100	
	5 dni	100	100	

d) Próba na Musca domestica.

Próbie tę przeprowadzono przez zastosowanie miejscowe. Muchy otrzymały jeden mikrolitr roztworu acetonowego substancji badanej na thorax dorsal po uspieniu eterem. Owady przechowywano w temperaturze 20°C i przy wilgotności względnej 50%. Karmiono je mlekiem i wodą. Kontrole przeprowadzono w godzinę, a następnie w 24 godziny po zabiegu.

Wyniki doświadczeń wyrażone w procentach śmiertelności zamieszczono w tablicy 4.

Tablica 4

Badany związek	Stężenie w p.p.m.	500	2,500	500
Związek A	1 godz.	100	100	53
	24 godz.	100	100	57
Badany związek	Stężenie w p.p.m.	5000	2,500	500
Związek B	1 godz.	94	100	70
	24 godz.	100	100	100

e) Próba na rowkowatych (Spodoptera littoralis).

Próbie przeprowadzono na gąsienicach Spodoptera littoralis o długości 1 do 5 cm w wieku średnio 10 dni. Próby dokonano przez wprowadzenie z pokarmem: 4 cm³ acetonowego roztworu substancji badanej umieszczono na krążkach sałaty o średnicy 8 mm umieszczonych w zamkniętych pudełkach plastikowych, o średnicy 5 cm; stosowano 15 gąsienic na jedną próbę. Gąsienice utrzymywano w temperaturze 20°C i przy wilgotności względnej 50% i odżywiano w trakcie podawania badanej pastylki z sałatą. Kontroli dokonywano po

godzinie, dwudziestu czterech godzinach i czterdziestu ośmiu godzinach po zabiegu.

Otrzymane wyniki doświadczeń wyrażone w procentach śmiertelności zamieszczono w tablicy 5.

Tablica 5

Badany związek	Stężenie w p.p.m.	500	250	125
Związek A	1 godz.	0	0	0
	24 godz.	90	90	40
	48 godz.	100	100	70
Badany związek	Stężenie w p.p.m.	5000	500	
Związek B	48 godz.	80	60	
	8 dni	95	88	

A) Próba na larwie muchy domowej (Musca domestica).

Próbie tę przeprowadzono poprzez wprowadzenie przez zetknięcie. Polegała ona na umieszczeniu 2 cm³ acetonowego roztworu substancji badanej o różnych stężeniach na 1 g obrębów, umieszczonych na szkiełku zegarkowym, pozwolono na odparowanie rozpuszczalnika, a następnie złożono badane otręby w pudełku plastikowym, dodano 2 cm³ mleka i po dobrym wymieszaniu zmieszano otręby z 20 larwami muchy domowej w wieku od 3 do 4 dni. Wykonano 3 powtórzenia próby dla różnych stężeń. Larwy przechowywano w temperaturze 30°C i przy wilgotności względnej 20%. Kontrole przeprowadzono w 48 godzin i 8 dni po zabiegu.

Otrzymane wyniki doświadczeń wyrażone w procentach śmiertelności, zamieszczone w tablicy 6, wykazały, że związek A i związek B posiadają własności owadobójcze.

Tablica 6

Badany związek	Stężenie w p.p.m.	5000	500
Związek A	48 godz.	80	60
	8 dni	95	88
Badany związek	Stężenie w p.p.m.	5000	500
Związek B	48 godz.	97	95
	8 dni	100	100

II. Badanie własności roztoczobójczych.

Wykorzystano liście fasoli dotknięte Tetranychus urticae i podzielono je na dwie grupy.

a) pierwszą grupę zaprawiono związkiem A. Rozpylono 0,5 ml roztworu wodnego na liść, stosując stężenia 50, 10 i 1 mg substancji A na litr. Po wysuszeniu na liściach umieszczono 20 do 25 dorosłych roztoczy.

b) drugiej porównawczej grupy liści nie poddano zabiegowi.

Obliczono pozostałe przy życiu roztocza w 48 godzin po rozpoczęciu zabiegu.

Wyniki wyrażono w procentach spadku ilości

żywych roztoczy na liściach poddanych zabiegowi w stosunku do liczby żywych roztoczy na liściach porównawczych. Dokonano również w 9 dni po zabiegu obliczenia nie wykłutych jajeczek i martwych larw.

Otrzymane wyniki doświadczeń, przedstawione w tablicy 7 w procentach skuteczności, wykazały, że związek A posiada własności roztloczobójcze w stosunku do *Tetranychus urticae*.

Tablica 7

Badany związek	Stężenie w p.p.m.	doro-słe	ja-jeczka	lar-wy
Związek A	50	100	100	100
	10	98,0	21,7	76,2
	1	17,8	16,9	45,2

Przykład środka owadobójczego lub roztloczobójczego.

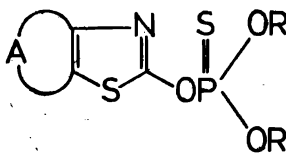
Wytworzono mieszaninę zawierającą 15% wagowych 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4,5,6,7-czterowodorobenzotiazolu, 6,4% wagowych Atloxu 4851 (trójgliceryd oksyetylenowy łączony z sulfonianem

o liczbie kwasowej 1,5), 3,2% wagowego Atloxu 4855 trójgliceryd oksyetylenowy łączony z sulfonianem o liczbie kwasowej 3) i 75,4% wagowych ksylenu.

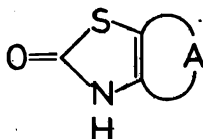
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek owadobójczy i/lub roztloczobójczy, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną co najmniej jedną z pochodnych tiazolu o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza łańcuch alkilenowy zawierający od 3 do 5 atomów węgla, który może być zastąpiony przez tlen ketonowy lub przez grupę alkiloksykarbonylową zawierającą od 2 do 6 atomów węgla, a R oznacza grupę alkilową zawierającą 2 lub 3 atomy węgla.

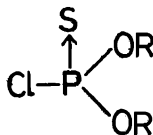
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną co najmniej jedną z pochodnych tiazolu wybraną spośród -2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4, 5, 6, 7-czterowodorobenzotiazolu, -2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4-karbetoksy-4,5,6,7-czterowodorobenzotiazolu, -2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-4-karbo-n-propoksy -4, 5, 6, 7-czterowodorobenzotiazolu.



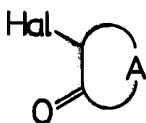
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4