



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 04.XII.1964 (P 106 504)

Pierwszeństwo: 02.IX.1964 Włochy

Opublikowano: 10.VII.1967

Kl. 45 I, 9/00

MKP A 01 n 9/00

UKD
632.951.2:547

Współtwórcy wynalazku: Pietro de Pietri Tonelli, Giorgio Rossi, Alberto Barontini

Właściciel patentu: Montecatini, Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Kompozycja pasożytnicza

1

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja pasożytnicza zawierająca jako składnik aktywny fluorowany eter aromatyczny o wzorze ogólnym 1, w którym m oznacza 0 lub 1, n oznacza 0 lub 1, m jest mniejsze lub równe n a kiedy $m \leq n = 1$, R oznacza rodnik fenyłowy (ewentualnie podstawiony chlorowcem, korzystnie chlorem, $-\text{OCH}_3$ lub NO_2) lub naftyłowy, a gdy $m = n = 0$, R oznacza grupę styrylową, merkaptotolilową lub dwufenylometylową.

Dotychczas stosowane kompozycje działają skutecznie tylko w przypadku stosowania ich do opryskiwania jaj pasożytów na kilka dni przed wylęgiem, podczas gdy środek według wynalazku działa skutecznie również w zimie niszcząc zarówno jaja zimowe jak i szkodniki dorosłe.

Kompozycja według wynalazku ma zastosowanie do zwalczania niektórych szkodników roślinnych zwłaszcza roztoczy i owadów. Kompozycję tę można stosować zarówno do bezpośredniego działania na rośliny, na przykład przez opryskiwanie, jak i do działania pośredniego.

W celu dokonania oceny jajobójczego działania kompozycji należy się uprzednio upewnić czy jest ona również aktywna wobec jaj zimowych, gdyż jak wiadomo, są one mniej podatne na działanie środków szkodnikobójczych niż jaja letnie.

Na owady dorosłe kompozycja według wynalazku działa w sposób selektywny, a więc na przykład przez bezpośrednie opryskiwanie cieczą o stę-

2

żeniu 1% preparatu niszczy się 100% *Aphis fabae* i *Macrosiphum solani*, a przez opryskanie cieczą o stężeniu 0,1% niszczy się 60% tych szkodników. Natomiast kompozycje według wynalazku o stężeniu 1% są praktycznie nieskuteczne wobec *Locusta migratoria*, *Carpocapsa pomonella*, *Lymantria dispar* *Leptinotarsa decemlineata* i *Ceratitis capitata*.

W celu uzyskania dobrych wyników przy użyciu znanych środków pasożytniczych (np. olejów i ich mieszanin z estrami fosforowymi), należy je stosować w odpowiednich okresach czasu po rozwinięciu się pączków na roślinach. Spryskiwanie roślin w późniejszym stadium rozwoju powoduje niejednokrotnie efekty fitotoksyczne. Opryskiwanie w środku zimy nie niszczy jednocześnie licznych, pożytecznych owadów i nie powoduje ryzyka związanego z pozostaniem na roślinach resztek substancji stosowanej do spryskiwania. Ponadto opryskiwanie zimowe ma jeszcze tę zaletę, że odbywa się w okresie mniejszej ilości zajęć pracowników sadownictwa.

Dotychczas przeprowadzane opryskiwanie zimowe przy użyciu olejów mineralnych, olejów smarów lub ich mieszanin dawały niezadowalające wyniki wskutek szczególnie dużej odporności jaj zimowych oraz wskutek zniszczenia roślin przez kilkuletnie opryskiwanie dużymi dawkami środka pasożytniczego.

Kompozycje zawierające jako substancję aktyw-

na związki o wzorze ogólnym 1 wytwarza się w różnych postaciach. Proszki otrzymuje się przez dokładne zmieszanie substancji aktywnej z obojętnymi wypełniaczami lub rozcieńczalnikami, takimi jak kaolin, talk, atapulgit, sepiolit, ziemia okrzemkowa, sztucznie krzemiany itp. albo przez dokładne zmieszanie substancji aktywnej ze środkiem powierzchniowo-czynnym lub z mieszaniną takich środków np. produktów kondensacji tlenku etylenu z alkilofenolami lub z wyższymi alkoholami alifatycznymi, bądź z alkilobenzeno- lub alkilonaftalenosulfonianami wapniowymi lub sodowymi, a następnie uzyskane preparaty miesza się z wodą w celu otrzymania odpowiednich zawiesin do spryskiwania. Preparaty w postaci cieczy otrzymuje się również przez dodanie środka powierzchniowo-czynnego lub mieszaniny takich środków do roztworu substancji aktywnej w rozpuszczalniku. Ciecze takie po zmieszaniu ich z wodą tworzą emulsje.

Do odkażania roślin stosuje się również ciekłe preparaty składające się ze zdyspergowanych w wodzie olejów mineralnych wraz z emulgatorami i rozpuszczalnikami oraz z substancji aktywnej.

Stosunek ilości składnika aktywnego do innych składników preparatu może być zmieniany w szerokim zakresie. Korzystnie preparaty wytwarza się przez rozpuszczenie 20 części wagowych substancji aktywnej (na przykład związku M 2060, M 2432, M 2433 czy M 2459) w 75 częściach ksylenu i do uzyskanego roztworu dodaje się 5 części mieszaniny dodecylbenzenosulfonianu i produktu kondensacji tlenku etylenu z nonylofenolem w stosunku 50:50. Następnie tak uzyskany preparat miesza się z wodą i otrzymaną emulsją opryskuje się całe rośliny lub tylko ich części zakażone szkodnikami.

Preparaty z olejem mineralnym, szczególnie odpowiednie do opryskiwania zimowego, wytwarza się przez dokładne zmieszanie 2% substancji aktywnej, np. związku M 2060 lub innego, 75% oleju mineralnego o zawartości 67–70% oleju niepodatnego na sulfonowanie i o lepkości 6,4 μ w temperaturze 20°C, 15% ksylenu i 8% emulgatora złożonego z mieszaniny etoksyłowanego nonylofenolu i etoksyłowanego kwasu oleinowego.

Preparaty w postaci zwilżalnych proszków wytwarza się przez dokładne zmieszanie 20% związku M 2060, M 2432, M 2433, M 2459 lub innego, 74% ziemi okrzemkowej, 4% oleinometylotaurynianu, 1% butylonaftalenosulfonianu sodowego i 1% naftylometanodwusulfonianu sodowego i następnie rozdrobnienie tej mieszaniny.

Preparaty do suchego opylania roślin wytwarza się przez dokładne zmieszanie 3 części wagowych substancji aktywnej z 97 częściami wagowymi talku i rozdrobnienie tej mieszaniny.

Kompozycje zawierające związki o wzorze 1 działają selektywnie, mianowicie są aktywne tylko w przypadku pewnych gatunków owadów roślinożernych. Związki o wzorze 1 wytwarza się przez estryfikowanie alkoholu β -fluoroetylowego kwasami zawierającymi rodnik R o podanym uprzednio znaczeniu.

Na przykład ester β -fluoroetylowy kwasu dwu-

fenylooctowego o wzorze 2 (nazywany dalej M 2060) wytwarza się korzystnie niżej podanymi sposobami:

a) chlorek kwasu dwufenylooctowego poddaje się reakcji z alkoholem β -fluoroetylowym w obecności pirydyny według schematu 1.

W 50 ml chlorku metylenu rozpuszcza się 7,2 g alkoholu β -fluoroetylowego i 8,7 g pirydyny i do roztworu przy stałym mieszaniu dodaje się w ciągu 20 minut w temperaturze 0–2°C roztwór 23 g chlorku kwasu dwufenylooctowego (wytworzonego drogą reakcji chlorku tionylu z kwasem dwufenylooctowym J. Org. Chem. 11 (1946, str. 798–802) w 50 ml chlorku metylenu. Po wzroście temperatury do temperatury pokojowej, wypłukaniu otrzymanej mieszaniny wodą w ilości 3 $\times$ 100 ml, wysuszeniu nad CaCl₂ i odparowaniu rozpuszczalnika pod obniżonym ciśnieniem, otrzymuje się 18 g stałej substancji, składającej się głównie z estru β -fluoroetylowego kwasu dwufenylooctowego.

Po przekrystalizowaniu z n-heksanu otrzymuje się czysty, krystaliczny produkt o temperaturze topnienia 60,5–61,5°C. Zawartość fluoru: wyliczono — 7,36%, znaleziono — 7,17%.

b) alkaliczną sól kwasu dwufenylooctowego poddaje się reakcji z p-toluenosulfonianem β -fluoroetylu, według schematu 2.

Do zawiesiny 87 g kwasu dwufenylooctowego w 400 ml wody dodaje się 36 g 45,5-procentowego wodorotlenku sodowego, a następnie 72,8 g p-toluenosulfonianu β -fluoroetylu (wytworzonego metodą Millingtona i Pattisona, Can. J. Chem. 34 (1956), str. 1532–1540) i mieszaninę tę ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 5 godzin. Po ochłodzeniu mieszaniny, odsączeniu osadu i dokładnym wypłukaniu go wodą, otrzymuje się 83 g produktu składającego się głównie z estru β -fluoroetylowego kwasu dwufenylooctowego. Ester ten otrzymuje się w postaci czystej po przekrystalizowaniu lub przedestylowaniu w wysokiej próżni (temperatura wrzenia przy ciśnieniu 0,05 mm Hg wynosi około 135°C).

c) kwas dwufenylooctowy poddaje się reakcji z alkoholem β -fluoroetylowym w obecności katalizatora kwasowego i rozpuszczalnika tworzącego mieszaninę azeotropową z wodą według schematu 3.

Do zawiesiny 63,6 g kwasu dwufenylooctowego w 200 ml benzenu dodaje się 33,7 g alkoholu β -fluoroetylowego i 52 g kwasu p-toluenosulfonowego i mieszaninę tę ogrzewa się do temperatury wrzenia usuwając wytworzoną wodę przez oddestylowanie azeotropowej mieszaniny benzenu z wodą. Następnie ochładza się mieszaninę po reakcyjną i płucze wodą, rozcieńczonym roztworem węglanu sodowego i ponownie wodą. Po oddestylowaniu z niej benzenu pod obniżonym ciśnieniem, otrzymuje się 72 g produktu o temperaturze topnienia 53°–56°C, składającego się głównie z estru β -fluoroetylowego kwasu dwufenylooctowego. Czysty ester otrzymuje się po przekrystalizowaniu tego produktu lub przedestylowaniu go w wysokiej próżni.

5.

Poniższe przykłady ilustrują sposób wytwarzania związków objętych ogólnym wzorem 1.

Przykład I. W półlitrowej kolbie wyposażonej w mieszadło, termometr i wkraplacz umieszcza się 16,2 g alkoholu β -fluoroetylowego, 21,8 g pirydyny i 80 ml CH_2Cl_2 i do mieszaniny tej wkrapla się mieszając, przez pół godziny w temperaturze 0–2°C roztwór 49,87 g chlorku kwasu p-nitrofenylooctowego w 80 ml CH_2Cl_2 . Kolbę rozgrzaną reakcją egzotermiczną ochładza się w kąpeli lodowo-solnej. Zawartość kolby jest obojętna lub lekko kwaśna.

Mieszaninę reakcyjną pozostawia się następnie do ogrzania do temperatury pokojowej, po czym płucze się ją 3x150 ml wody. Po wysuszeniu roztworu chlorometylenowego za pomocą CaCl_2 i odpędzeniu rozpuszczalnika z roztworu pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 30–40°C do stałego ciężaru otrzymuje się 47,5 g osadu. Po przekrystalizowaniu tego osadu z 1850 ml wrzącego n-heksanu, otrzymuje się 9,4 g krystalicznego p-nitrofenylooctanu β -fluoroetylowego o wzorze 3 o temperaturze topnienia 47°C, nazywanego dalej M 2061.

Analiza: wyliczono: F = 8,36%

stwierdzono: F = 8,24%

Przykład II. W półlitrowej kolbie wyposażonej w mieszadło, termometr i wkraplacz umieszcza się 17,2 g alkoholu β -fluoroetylowego, 20,8 g pirydyny i 80 ml CH_2Cl_2 i do mieszaniny tej w temperaturze 0–2°C wkrapla się mieszając, w ciągu 30 minut roztwór 55 g chlorku kwasu dwufenylooctowego w 80 ml CH_2Cl_2 . Kolbę rozgrzaną reakcją egzotermiczną ochładza się w kąpeli lodowo-solnej. Zawartość kolby jest obojętna lub lekko kwaśna.

Mieszaninę reakcyjną pozostawia się następnie do ogrzania do temperatury pokojowej, po czym płucze się ją, 3x150 ml wody. Po wysuszeniu roztworu chlorometylenowego za pomocą CaCl_2 i odpędzeniu rozpuszczalnika pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 30–40°C do stałego ciężaru otrzymuje się 56 g surowego, brunatnego, oleistego octanu β -fluoroetylodwufenyloowego. 5 g tego produktu miesza się z 50 ml n-heksanu, roztwór dekantuje się i pozostawia do powolnego ostudzenia, a następnie ochładza go lodową wodą. Po zdekantowaniu otrzymuje się żółty, oleisty produkt, z którego usuwa się resztki rozpuszczalnika na łańki wodnej pod zredukowanym ciśnieniem, otrzymując 8 g czystego, żółtego, oleistego octanu β -fluoroetylodwufenyloowego o wzorze 4 nazywanego dalej M 2073.

Analiza: wyliczono: F = 7,35%

stwierdzono: F = 6,73–6,79%

Przykład III. Do 70 ml alkoholu β -fluoroetylowego dodaje się 33,6 g kwasu fenylotiolglikolowego, po czym przez około 20 minut wprowadza się za pomocą bełkotki kwas solny w postaci gazu aż do nasycenia mieszaniny, ochładzając ją jednocześnie wodą. Nasyconą mieszaninę pozostawia się na 4 dni w zamkniętym naczyniu, a następnie w próżni, ogrzewając ją lekko w celu usunięcia jak największej ilości nadmiaru alkoholu. Po dodaniu 70 ml chlorku metylenu, wlewa się ca-

6.

łość do 30 ml wody, a następnie płucze się produkt 50 ml rozcieńczonego wodnego roztworu kwaśnego węglanu sodowego do zobojętnienia, rozdziela się warstwy i płucze ponownie 50 ml wody.

Warstwę chlorometylenową suszy się chlorkiem wapnia, a rozpuszczalnik odparowuje w próżni. Uzyskane 38 g oleju destyluje się pod ciśnieniem 0,2 mm Hg, otrzymując 22 g oleistego estru β -fenylofluoroetylowego kwasu fenylotiolglikolowego o wzorze 5, o temperaturze wrzenia 91–95°C, który nazywany jest dalej M 1992.

Analiza: wyliczono: S = 14,95%

stwierdzono: S = 14,85–15,20%

analiza jodometryczna — 97,6%

Przykład IV. Do półlitrowej kolby wyposażonej w urządzenie do azeotropowego usuwania wody wytworzonej podczas reakcji, wprowadza się 50 g kwasu β -naftylooctowego, 200 ml benzenu, 46,2 g kwasu p-toluenosulfonowego, 30,6 g alkoholu fluoroetylowego i mieszaninę tę ogrzewa się do wrzenia do momentu całkowitego usunięcia wody i uzyskania jednorodnego roztworu. Roztwór ten ochładza się, miesza i płucze 2x250 ml wody, następnie 100 ml 5-procentowego roztworu Na_2CO_3 i ponownie 250 ml wody. Po odpędzeniu rozpuszczalnika z roztworu pod zredukowanym ciśnieniem do uzyskania stałego ciężaru, otrzymuje się 59 g brunatnego oleju, który destyluje pod obniżonym ciśnieniem (temperatura wrzenia przy ciśnieniu 0,1 mm Hg wynosi 134–138°C). Po przekrystalizowaniu tego produktu z ligroiny, otrzymuje się 35 g białego, krystalicznego estru β -fluoroetylowego kwasu β -naftylooctowego o wzorze 6, o temperaturze topnienia 37–38°C, nazywanego dalej M 2428.

Analiza: wyliczono: F = 8,19%

stwierdzono: F = 8,20%

Przykład V. Do kolby takiej, jak zastosowana w przykładzie IV, wprowadza się 21 g kwasu cynamonowego, 150 ml benzenu, 16 g alkoholu fluoroetylowego i 24,5 g kwasu p-toluenosulfonowego i mieszaninę tę gotuje się mieszając, do całkowitego usunięcia wody. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej płucze się mieszaninę 2x200 ml wody, następnie 160 ml 5-procentowego Na_2CO_3 i ponownie 2x200 ml wody. Po odparowaniu rozpuszczalnika z warstwy organicznej pod ciśnieniem pozostałościowym 15 mm w temperaturze 30–40°C, otrzymuje się 27 g brunatnego oleju o temperaturze wrzenia 95–97°C pod ciśnieniem 0,01 mm Hg, z którego po oddestylowaniu pod ciśnieniem zredukowanym otrzymuje się 19,5 g oleistego estru β -fluoroetylowego kwasu cynamonowego o wzorze 7 nazywanego dalej M 2430.

Analiza: wyliczono: F = 9,78%

analiza: F = 9,49%

Przykład VI. W kolbie takiej, jak stosowana w przykładzie IV, umieszcza się 34,5 g kwasu p-toluenosulfonowego, 40,5 g kwasu β -naftylooctowego, 150 ml benzenu i 23 g fluoroetanu i z mieszaniny tej mieszając, oddestylowuje się wodę. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, płucze się mieszaninę 250 ml wody, następnie 100 ml 5-procentowego Na_2CO_3 i ponownie 2x250 ml wody. Po odpędzeniu rozpuszczalnika z roztworu pod

zredukowanym ciśnieniem w temperaturze 30–40°C do uzyskania stałego ciężaru, otrzymuje się 47 g gęstego oleju o temperaturze wrzenia 146–148°C pod ciśnieniem 0,8 mm Hg, z którego drogą destylacji próżniowej otrzymuje się około 40 g stałego β -fluoroetylowego estru kwasu β -naftoksyoctowego o wzorze 8, nazywanego dalej M 2432.

Analiza: wyliczono: $F = 7,65\%$

stwierdzono: $F = 7,35\%$

Przykład VII. Do kolby takiej, jak stosowana w przykładzie IV, wprowadza się 30,4 g kwasu fenoksyoctowego, 150 ml benzenu, 34,4 g kwasu p-toluenosulfonowego i 23 g fluoroetanolu. Mieszaninę tę gotuje się do całkowitego usunięcia wody, a następnie ochładza i płucze 2×150 ml wody, 80 ml 5-procentowego roztworu Na_2CO_3 i ponownie 150 ml wody.

Po odpędzeniu rozpuszczalnika z roztworu pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 30–40°C do uzyskania stałego ciężaru, uzyskuje się 37 g brunatnego oleju o temperaturze wrzenia 105–106°C pod ciśnieniem 0,05 mm Hg, z którego drogą destylacji próżniowej otrzymuje się 31 g ciekłego, oleistego estru β -fluoroetylowego kwasu fenoksyoctowego o wzorze 9, nazywanego dalej M 2433.

Analiza: wyliczono $F = 9,58\%$

stwierdzono: $F = 9,13\%$

Przykład VIII. Do kolby takiej, jak stosowana w przykładzie IV, wprowadza się 44,2 g kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego, 150 ml benzenu, 34,4 g kwasu p-toluenosulfonowego i 23 g fluoroetanolu. Mieszaninę tę gotuje się do całkowitego usunięcia wody, a następnie ochładza do temperatury pokojowej i płucze 2×150 ml wody, 80 ml 5-procentowego roztworu Na_2CO_3 i ponownie 2×150 ml wody.

Po odpędzeniu rozpuszczalnika z roztworu pod obniżonym ciśnieniem uzyskuje się 52 g gęstego, brunatnego oleju, zestalającego się w temperaturze pokojowej, z którego po przekrystalizowaniu z ligroiny otrzymuje się czysty ester β -fluoroetylowy kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego o wzorze 10, o temperaturze topnienia 43,5–44,5°C, nazywany dalej M 2441.

Analiza: wyliczono: $F = 7,11\%$

stwierdzono: $F = 7,10\%$

Przykład IX. Do 1-litrowej kolby wyposażonej w urządzenie do azeotropowej destylacji wody wprowadza się 36,5 g kwasu p-metoksyfenylooctowego, 150 ml benzenu, 37,9 g kwasu p-toluenosulfonowego i 27,5 g alkoholu fluoroetylowego. Mieszaninę tę gotuje się do całkowitego usunięcia wody, a następnie ochładza do temperatury pokojowej i płucze 2×150 ml wody (po dodaniu 50 ml eteru w celu ułatwienia rozwarstwiania), 780 ml 5-procentowego roztworu Na_2CO_3 i ponownie 2×150 ml wody.

Po wysuszeniu roztworu za pomocą CaCl_2 , odparowaniu rozpuszczalnika w próżni w tempera-

turze 30–40°C i przedestylowaniu produktu w wysokiej próżni (temperatura wrzenia 102–105°C pod ciśnieniem 0,05 mm Hg), otrzymuje się 39,5 g oleistego estru β -fluoroetylowego kwasu p-metoksyfenylooctowego o wzorze 11, nazywanego dalej M 2459.

Analiza: wyliczono $F = 8,95\%$

stwierdzono: $F = 9,13\%$

Przykład X. Do kolby takiej, jak stosowana w przykładzie IV, wprowadza się 37,2 g kwasu α -naftylooctowego, 150 ml benzenu, 23 g alkoholu β -fluoroetylowego i 34,5 g kwasu p-toluenosulfonowego i mieszając gotuje się tę mieszaninę do całkowitego usunięcia wody, po czym ochładza się ją do temperatury pokojowej i płucze 2×200 ml wody, 100 ml 5-procentowego roztworu Na_2CO_3 i ponownie 2×200 ml wody.

Po odpędzeniu rozpuszczalnika z roztworu pod pozostałościową próżnią 15 mm Hg w temperaturze 30–40°C do uzyskania stałego ciężaru i przedestylowaniu otrzymanego w ilości 44 g brunatnego oleju w wysokiej próżni (temperatura wrzenia 117–118°C pod ciśnieniem 0,05 mm Hg) otrzymuje się 33 g oleistego estru β -fluoroetylowego kwasu β -naftylooctowego o wzorze 12, nazywanego dalej M 2415.

Analiza: wyliczono: $F = 8,18\%$

stwierdzono: $F = 8,09\%$

Przykład XI. Badanie aktywności środka pasożytoobójczego wobec zimowych jaj *Metatetranychus ulmi* przeprowadza się na zakażonych gałązkach jabłoni.

Po laboratoryjnym opryskaniu tych gałązek wodną emulsją zawierającą substancję aktywną, przechowuje się je na powietrzu a na początku wiosny występuje się do określania wyników.

W tym celu oblicza się przed opryskaniem liczbę żywych jaj na każdej gałązce, a po wylęgu jaj nieopryskanych oblicza się liczbę jaj niewylęgłych, określając w ten sposób jajobójcze działanie środków bez uwzględniania działania tych środków na osobniki wylęgłe.

Obliczenia wykazują, że również ilość wylęgłych jaj nieopryskanych ulega zmniejszeniu bądź wskutek działalności jajożerców lub wskutek innych nieustalonych przyczyn naturalnych, przy czym ilość ubytków (do 20%) jest tym większa, im dłuższy okres upływa pomiędzy obliczaniem ilości jaj przed opryskaniem i momentem analizowania wyników opryskiwania.

W związku z tą śmiertelnością naturalną, zamiast liczbowego, przedstawienia działania różnych środków szkodnikobójczych, wybrano metodę zastosowaną w tablicy I, obrazującą stopień skuteczności różnych środków przez podanie wyników w procentach śmiertelności pasożytów.

Przykład XII. Badania skuteczności środków do zwalczania szczepu *Metatetranychus ulmi*, odpornego na działanie środków roztoczobójczych, w stadium organizmów dorosłych oraz jaj letnich.

W celu określenia skuteczności wobec organizmów dorosłych, ustalono stopień zniszczenia roztoczy po opryskaniu liści jabłoni, a w celu określenia skuteczności działania wobec jaj letnich wprowadzono na liście jabłoni 100 żeńskich or-

ganizmów dorosłych, które usunięto po 24 godzinach, po czym opryskano liście preparatem paszobójczym i umieszczono w temperaturze 24–26°C w otwartych płytkach Petri'ego po upływie kilku dni od daty wylęgu.

Tablica I

Produkt	Stężenie substancji aktywnej %	Aktywność jajobójcza przy zastosowaniu w miesiącach:			
		styczeń	luty	marzec	kwiecień
M 2061	0,01 0,1	+ +++	+ ++	++ +++	++ ++
M 2073	0,01 0,1	+ ++	o ++	o ++	++ ++
M 1949	0,01 0,1	+ ++++	+ ++++	++ ++++	++++ ++++
M 1992	0,01 0,1	o +++	o ++++	+ +++	o +
M 2415	0,01 0,1		o ++	o +	
M 2429	0,01 0,1		+ ++++	++++ ++++	
M 2060	0,01 0,1	++++ ++++	+++ +++	+++ ++++	++++ ++++
M 2430	0,01 0,1		o +++	+++ +++	
M 2432	0,01 0,1		o ++++	++++ ++++	
M 2433	0,01 0,1		o ++++	o ++	
M 2441	0,01 0,1		+ ++++	o +++	
M 2459	0,01 0,1		o +++	+ +	
(*) Tedion	0,01 0,1	o o	o +	o o	—
(**) Oleofos 5	1,12 (olej) 2,24 „	o o	o o	o —	++ +++
(***) olej	1,12 (olej) 2,24 „	o o	o o	+ +	o ++
(*) — 2,4—5,4-czterochlorodwufenylosulfon (**) — preparat oleisty zawierający 5% Parathionu (***) — dający się emulgować olej mineralny o — oznacza śmiertelność w 50% + — „ „ 50—60% ++ — „ „ 60—70% +++ — „ „ 70—80% ++++ — „ „ ≥ 80%					

„Opóźnione” działanie jajobójcze określa się przez opryskanie liści jabłoni preparatami paszobójczymi po 2 godzinach od momentu umieszczenia na nich organizmów żeńskich i utrzymywanie na wilgotnej bawelnie w zakrytych płytkach Petri'ego, umożliwiając szkodnikom złożenie jajek. Po 24 godzinach usuwa się samice i ob-

licza się liczbę wylęgłych jaj po wylęgu na liściach nieopryskanych.

W tablicy II podaje się aktywność estrów alkoholu fluoroetylowego o ogólnym wzorze 1, wobec organizmów dorosłych i jaj letnich dwóch gatunków roztoczy, określając stopień skuteczności.

Tablica II

Substancja aktywna	Tetranichus urticae Koch			Metatetranychus ulmi Koch (*)		
	osobniki dorosłe	jaja		osobniki dorosłe	jaja	
	opryskiwanie bezpośrednie	opryskiwanie bezpośrednie	działanie opóźnione	opryskiwanie bezpośrednie	opryskiwanie bezpośrednie	działanie opóźnione
M 2060	+	++++	+++	+++	++++	+++
M 2415	+	++++	++	+++	++++	+++
M 2429	++	+++	++	++	+++	+++
M 2430	+	+++	+	++	+++	+++
M 2432	+	+++	++	++	+++	+++
M 2433	+	++	o	++	+++	++
M 2441	++	+++	++	++	+++	+++
M 1992				++	++	+++
M 1949	o	+++	+	+++	++++	+
M 2061	+	+++	++	+++	+++	++++
M 2073	+	++++	++	++	+++	++++
M 2459	+	+++	++	+++	+++	+++
Fac (**)				++	o	o
Tedion (***)				++	++	++

(*) — szczep odporny na działanie Fac
 (**) — izopropylamid kwasu 0,0-dwuetylodwutiofosforylooctowego
 (***) — 2,4—5,4-czterochlorodwufenylosulfon
 o — oznacza śmiertelność 25% przy stężeniu substancji aktywnej 1‰
 + — „ „ 25—100% „ „ „ „ 1‰
 ++ — „ „ 25—100% „ „ „ „ 0,1‰
 +++ — „ „ 25—100% „ „ „ „ 0,01‰
 ++++ — „ „ 25—100% „ „ „ „ 0,001‰

Przykład XIII. Zakażone jajkami Aphis pomi jabłonie w Govone (Asti) opryskano 4 lutego 1964 r. wodnym roztworem zawierającym jako

substancję aktywną związek M 2060. Okres wylęgu zaczął się 24 marca a skończył 10 kwietnia.

Tablica III

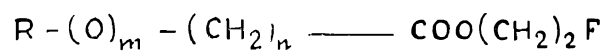
Substancja aktywna	Stężenie substancji aktywnej w %	Liczba jaj	Liczba jaj niewylęgłych	Aktywność jajobójcza w % (z poprawką na śmiertelność naturalną)
M 2060	0,4	241	208	85,3
M 2060	0,8	208	194	92,8
Mieszanka M 2060 z 3% oleju mineralnego	0,4	208	197	94,3
Oleofos (*) 5	1,5	642	389	57,7
Próbka niespryskiwana	—	414	28	—

(*) olej mineralny ÷ 5% parathionu

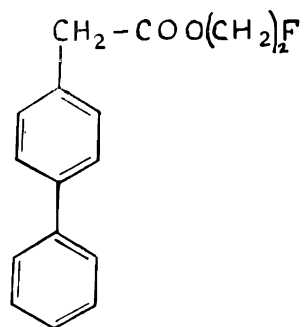
Zastrzeżenie patentowe

Kompozycja pasożytoobójcza, **znamienna tym**, że jako substancję aktywną zawiera fluorowany ester aromatyczny o wzorze ogólnym 1, w którym m oznacza 0 lub 1, n oznacza 0 lub 1, m jest 5 mniejsze lub równe n a kiedy $m \leq n = 1$, R oznacza rodnik fenyłowy (ewentualnie podstawiony chlorowcem, korzystnie chlorem, grupą OCH_3 lub NO_2), lub naftylowy, a gdy $m = n = 0$, R oznacza

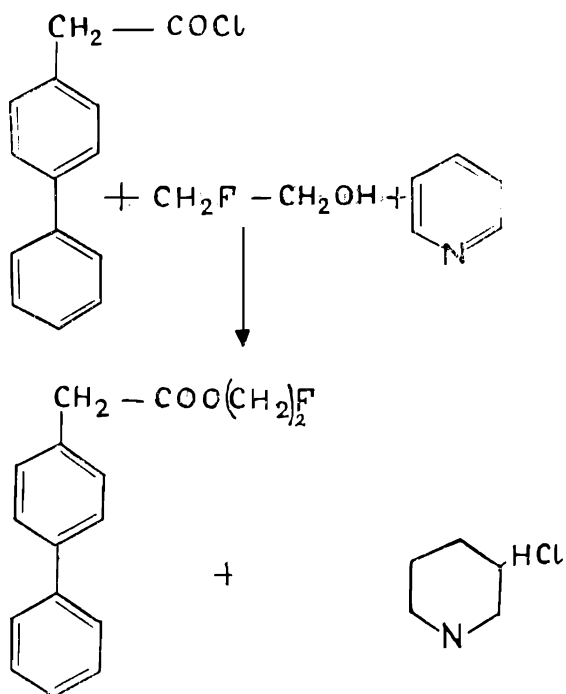
grupę styrylową, merkaptotolilową lub dwufenylo-metylową, otrzymany przez działanie alkoholem β -fluoroetylowym na związek o wzorze ogólnym 13, w którym R, m i n mają podane poprzednio znaczenie, a X oznacza atom chlorowca, korzystnie chloru, w obecności pirydyny lub czynnika kondensującego takiego jak gazowy HCl lub kwas p-toluenosulfonowy i ewentualnie rozpuszczalnika, ewentualnie w połączeniu z innymi substancjami o działaniu pasożytoobójczym.



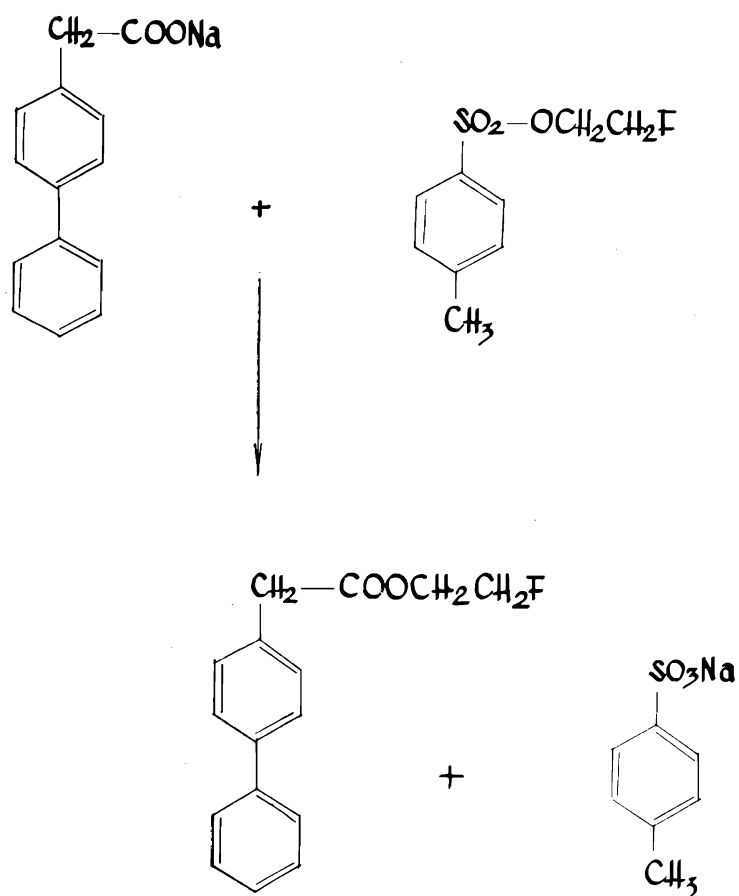
WZOR 1



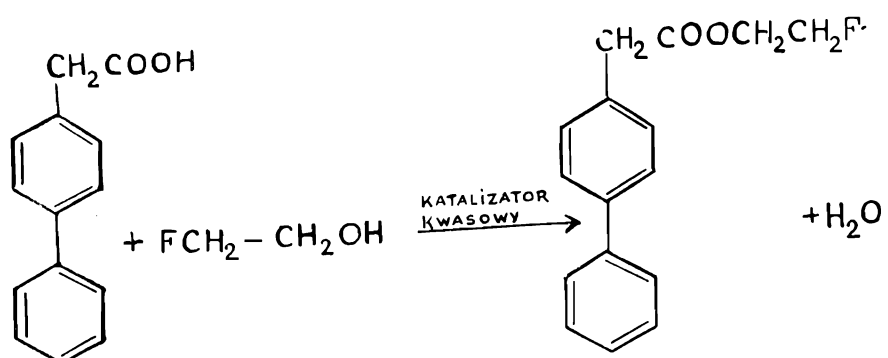
WZOR 2



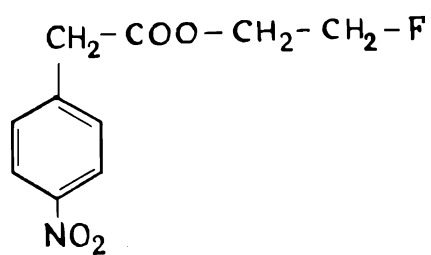
SCHEMAT 1



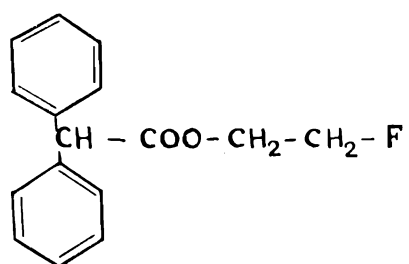
SCHEMAT 2



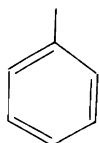
SCHEMAT 3



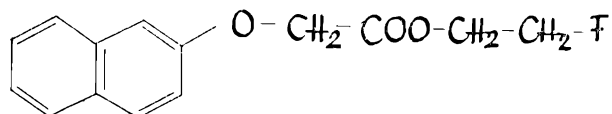
WZÓR 3



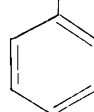
WZÓR 4



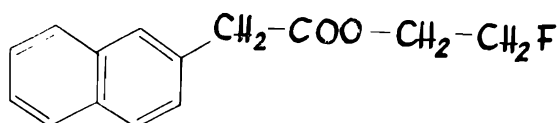
WZÓR 5



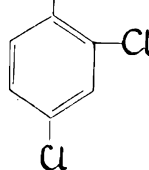
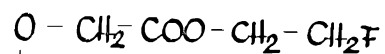
WZÓR 8



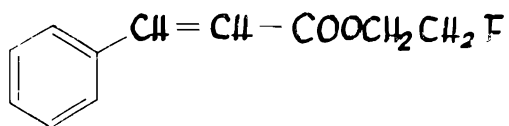
WZÓR 9



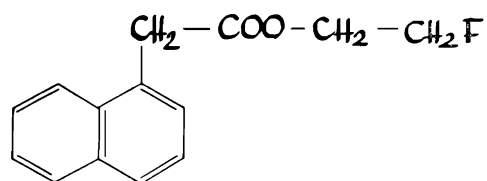
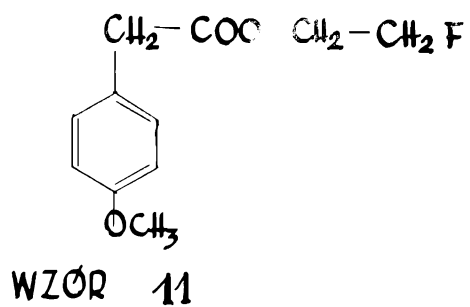
WZÓR 6



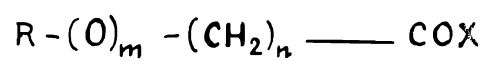
WZÓR 10



WZÓR 7



WZÓR 12



WZÓR 13