



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

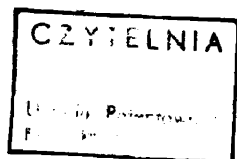
Zgłoszono: 08.10.77 (P. 201381)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 10.03.1982

Int. Cl.² A01N 9/12
A01N 9/14



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Union Carbide Corporation, Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Środek szkodnikobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy zwłaszcza owadobójczy, roztoczobójczy i nicieniobójczy.

Wynalazek dotyczy środka szkodnikobójczego zawierającego obok obojętnego nośnika nowy związek o ogólnym wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2, R₁ oznacza atom fluoru lub grupę o wzorze 2, w którym X oznacza atom siarki, grupę sulfinyłową lub sulfonyłową, a każdy R₂, R₃, R₄, R₅ i R₇ oznacza grupę alkilową.

Nowe związki wykazują aktywność owadobójczą, roztoczobójczą i nicieniobójczą, a obok tego zasadniczo zredukowaną toksyczność wobec ssaków i fititoksyczność w porównaniu do znanych aktywnych związków szkodnikobójczych wykazujących ten sam zakres aktywności owadobójczej, roztoczobójczej i nicieniobójczej.

Ogólnie każdy z podstawników R₂, R₃, R₄, R₅ i R₆ zawierają najwyżej osiem atomów węgla. Korzystne pod względem aktywności szkodnikobójczej są związki o wzorze 1, w którym każdy podstawnik R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ zawiera 1—5 atomów węgla. Szczególnie korzystne są związki o wzorze 1, w którym R₃, R₄, R₅ i R₇ oznaczają grupy metylowe. Obok tego korzystnymi związkami wchodzącymi w zakres wynalazku są związki o wzorze 1, w którym R₁ oznacza atom fluoru. W związku z tym wykorzystuje się je dodatkowo jako półprodukty podczas wytwarzania szkodnikobójczo aktywnych związków na drodze reakcji z pochodnymi oksymu,

2

hydroksylovanymi pochodnymi aryłu lub innymi związkami zawierającymi aktywny wodór. Na przykład w celu otrzymania N-[1-metylosulfinyloacetaldehydo-0-(N'-metylokarbomoilo) oksymo] - N'-[2,2-dwumetylo-2,3-dwuwodoro-7-(N'-metylokarbamoiloksy)benzofurano]siarczku, odpowiadającego aktywności szkodnikobójczej pochodnej karbaminianu, poddaje się 0-[N-metylo-N'-(metylo-N'-fluoroformyloaminosulfinylo)karbamoilo]oksym 1-metylosulfinyloacetaldehydu reakcji z 2,2-dwumetylo-2,3-dwuwodoro-7-hydroksy-benzofuranem w obecności trójetyleaminy jako akceptora kwasowego.

Nowe związki wytwarza się różnymi metodami. Jedną z korzystnych metod wytwarzania związków o wzorze 1, w których R₁ oznacza atom fluoru jest zilustrowana na schemacie 1. We wzorach występujących w tym schemacie symbole n, R₂, R₃, R₄ mają wyżej podane znaczenie.

Nowe związki w których R₁ ma inne znaczenie niż atom fluoru można otrzymać na drodze reakcji produktu wytworzonego według schematu 1, zazwyczaj in situ, z podstawioną pochodną oksymu co zilustrowano na schemacie 2. We wzorach występujących w tym schemacie n, R₂, R₃, R₄, R₅ i R₇ mają wyżej podane znaczenie.

Schemat 3 ilustruje alternatywną metodę wytwarzania nowych związków. We wzorach występujących na tym schemacie R₃ ma znaczenie podane wyżej dla R₇, R₂ ma znaczenie podane wyżej dla R₆, a X oznacza w tym przypadku grupę o wzorze

$S(O)_n$ natomiast R_2 , R_3 , R_4 , R_5 i n mają wyżej podane znaczenie.

Reakcje według schematów 1 i 2 przeprowadza się biorąc razem zasadniczo równe ilości reagentów w obojętnym rozpuszczalniku. W reakcji przedstawionej na schemacie 3 dwa równoważniki reagenta oksymowego poddaje się reakcji z jednym równoważnikiem reagenta fluorku bis-karbamoilu w obojętnym rozpuszczalniku. Jako obojętny rozpuszczalnik odpowiedni do tych reakcji stosuje się benzen, toluen, chlorek metylenu, ksylen, dioksan, czterowodorofuran itp.

Temperatury reakcji nie są krytyczne i reakcje przeprowadza się w różnym zakresie w zależności od reaktywności i termicznej stabilności reagentów. Reakcję przeprowadza się korzystnie w temperaturze około od -30°C do 100°C .

Ciśnienia reakcji nie są krytyczne. Zwykle reakcje prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub autogenicznym.

Reakcje te prowadzi się w obecności akceptora kwasowego. Stosunek molowy akceptora kwasowego jest zwykle równoważny do obecności oksymu w mieszaninie reakcyjnej. Chociaż ewentualnie można stosować lekki nadmiar akceptora kwasowego. Jako akceptor kwasowy stosuje się zasadę organiczną lub nieorganiczną. Przykładem zasad organicznych, stosowanych jako akceptor kwasowy, są trzeciorzędowe aminy, alkoksylany metali alkalicznych itp. Przykładem zasad nieorganicznych, stosowanych jako akceptor kwasowy, są wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu itp.

Jako organiczne akceptory kwasowe stosuje się korzystnie trójetiloaminę, pirydynę, trójetiloaminę, 1,4-dwuazobicyklo [2,2,2] oktan itp.

Reakcję można prowadzić w układzie homogenicznym — jednofazowym albo w układzie heterogenicznym podczas stosowania zasady nieorganicznej jako akceptora kwasowego. Jako środki transferujące reagenty wewnątrz faz stosuje się pochodne eterowe, czwartorzędowe pochodne chlorowcoamonowe i podobne. Na przykład podczas stosowania, jako akceptora kwasowego, stałej zasady nieorganicznej w środowisku organicznym stosuje się pochodne eterowe jako środek transferujący fazy albo alternatywnie jeżeli reakcję prowadzi się w układzie dwóch faz rozpuszczalnika, który stanowi roztwór wodny akceptora kwasowego nieorganicznej zasady jako jedną fazę oraz roztwór organicznego rozpuszczalnika zawierającego rozpuszczone reagenty jako drugą fazę wówczas jako środek transferujący fazy można stosować czwartorzędową pochodną chlorowcoamonową.

Związki o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2 i/lub X oznacza grupę sulfinyłową lub sulfonyłową wytwarza się na drodze reakcji przedstawionych na schematach 1,2 i 3. Alternatywna metoda wytwarzania związków o wzorze 1, w którym X oznacza grupę $S(O)_n$ polega na selektywnym utlenianiu pochodnej bis-alkilatio środkiem utleniającym, na przykład kwasem nadoctowym lub innymi nadkwasami organicznymi według reakcji przedstawionej na schemacie 4. We wzorach występujących w tym schemacie n , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 i R_7 mają wyżej podane znaczenie.

Pochodne oksymu, stosowane jako reagenty podczas wytwarzania związków wchodzących w zakres wynalazku wytwarza się różnymi metodami. Na przykład 1-metylotioacetaldoxym wytwarza się na drodze reakcji acetaldehydu z chlorowodorkiem hydroksylaminy, przy czym otrzymuje się acetaldoxym, który następnie zadaje się chlorem w postaci rozpuszczalnika kwasu solnego i wytworzony 1-chloroacetaldoxym poddaje się reakcji metylomerkaptidem sodu, przy czym uzyskuje się żadaną pochodną aldoksymu. Otrzymany 1-metylotioaldoksym przekształca się łatwo pochodną w 1-metylosulfinyłową lub 1-metylosulfonyłową na drodze utleniania kwasem nadoctowym. Powyższy sposób wytwarzania razem z innymi metodami opisano bardziej szczegółowo w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 752 841, 3 726 908, 3 843 669 oraz belgijskich opisach patentowych nr 813 206 i 815 513.

Pochodne bis-(N-alkilo-N-fluorokarbonyloamino) siarczku, stosowane jako reagenty podczas otrzymywania związków wchodzących w zakres wynalazku, wytwarza się różnymi konwencjonalnymi metodami. Jedną z korzystnych metod polega na reakcji fluorowodoru z odpowiednio podstawioną pochodną alkiloizocyjanianu, po czym utworzoną odpowiadającą pochodną fluorku alkiloaminokarbonylu poddaje się reakcji z dwuchlorkiem siarki (SCl_2) w obecności co najmniej dwóch równoważników akceptora kwasowego jaki przedstawiono powyżej, korzystnie w rozpuszczalniku obojętnym. Otrzymuje się pochodną bis-(N-alkilo-N-fluorokarbonyloamino)-siarczku.

Poniższe przykłady ilustrują bardziej szczegółowo przedmiot wynalazku.

Przykład I. Wytwarzanie N',N'-bis-(N-metylo-N-fluorokarbonyloamino) siarczku.

Do reaktora z polipropylenu zawierającego 80 g (4,0 m) fluorowodoru w 1800 ml toluenu schłodzonego do temperatury -40°C , wkrapla się podczas mieszania, 228 g (4,0 m) metyloizocyjanianu w czasie ponad 20 min. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się do ogrzania do temperatury 0°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 godz. Następnie dodaje się 60 g (2 m) świeżo oddestylowanego dwuchlorku siarki, po czym w temperaturze od (-20 do 0°C) powoli dodaje 348 g (4,4 m) pirydyny.

Po mieszanii w ciągu 2 godz. w temperaturze -10°C i w ciągu 16 godz. w temperaturze pokojowej mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się 500 ml wody. Warstwę toluenową przemywa się 3×500 ml wody, suszy i destyluje. Otrzymuje się 244 g (66%) produktu o temperaturze wrzenia $55-57^{\circ}\text{C}$ (0,25 mm) i temperaturze topnienia $40-41^{\circ}\text{C}$.

Obliczono: dla $\text{C}_4\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: 26,09 C; 3,28 H
i 15,21 N
Znaleziono: 26,19 C; 3,20 H
i 14,79 N.

Przykład II. Wytwarzanie 1-metylosulfinylo-[N-metylo-N-(N'-metylo-N'-fluorokarbonyloamino)sulfinylo]karbamoiłoksyacetamidu.

Do roztworu 4,0 g (0,033 m) metylosulfinylo-N-hydroksyacetimidu i 6,07 g (0,033 m) N,N'-bis-(N-metylo-N-fluorokarbonyloamino)siarczku w 100 ml toluenu wkrapla się, podczas mieszania,

3,34 g (0,033 m) trójetyloaminy rozpuszczonej w 50 ml toluenu. Po mieszanii w ciągu nocy, substancję stałą odsąca się (żądana substancja zanieczyszczona bis-karbaminianem). Przesącz przemycia się wodą, suszy i zateża. Otrzymuje się 0,5 g produktu. Ogólnie, z obydwu zbiorów otrzymuje się 1,55 g oczyszczonego produktu o temperaturze topnienia 120—125°C z rozkładem.

Spektrum I. R. (KBr): 5,55 (CO), 5,78 (CO) μ .

NMR. (CDCl₃) δ : 2,36 (S), 3H, CH₃;

2,85(S) 3H, CH₃SO; 3,43(S), 6H, CH₃N.

Przykład III. Wytwarzanie S-metylo-N-[N'-(1-metylosulfonyloetylidyniminoksykarbonylo)-N'']-metyloaminosulfonylo]-N'-metylokarbamioiloksy-tioacetimidu.

Mieszaninę zawierającą 2,42 g (0,02 m) metylosulfonylo-N-hydroksyacetimidu, 5,5 g (0,02 m) S-metylo-[N-metylo-N-(N'-metylo-N'-fluorokarbonyloaminosulfonylo)-karbamioiloksy]tioacetimidu oraz 2,02 g (0,02 m) trójetyloaminy w 100 ml toluenu utrzymuje się w temperaturze 50—60°C w ciągu 4 godz., a następnie miesza w ciągu nocy w temperaturze pokojowej. Substancję stałą odsąca się i wprowadza do chlorku metylenu. Roztwór organiczny przemycia się wodą, suszy i zateża. Pozostałą substancję stałą rekrytalizuje się z octanu etylu-chlorku metylenu. Otrzymuje się 3,8 g stałego produktu o temperaturze topnienia 140—141°C.

Obliczono: dla C₁₀H₁₈N₄O₅S₃: 32,34 C; 4,90 H i 15,12 N

Znaleziono: 32,41 C; 4,91 H i 14,86 N.

Przykład IV. Wytwarzanie S-metylo-N-[N'-(1-metylosulfonyloetylidyniminoksykarbonylo)-N'']-metyloaminosulfonylo]-N'-metylokarbamioiloksy-tioacetimidu.

Do zawiesiny 5,26 g (0,019 m) około 95% S-metylo-[N-metylo-N-(N'-metylo-N'-fluorokarbonyloaminosulfonylo)karbamioiloksy]tioacetimidu i 2,61 g (0,019 m) metylosulfonylo-N-hydroksyacetimidu w 100 ml toluenu dodaje się, podczas mieszania, 1,92 g (0,019 m) trójetyloaminy rozcieńczonej 50 ml toluenu. Po mieszanii w ciągu 3 godz. w temperaturze pokojowej, substancję stałą odsąca się. Po rekrytalizacji z chloroformowego roztworu alkoholu etylowego otrzymuje się 5,0 g produktu o temperaturze topnienia 120—123°C.

Obliczono: dla C₁₀H₁₈N₄O₅S₃: 31,08 C; 4,69 H i 15,40 N

Znaleziono: 30,95 C; 4,79 H i 14,22 N.

Przykład V. Wytwarzanie 1-metylo-N-[N'-(1-metylosulfonyloetylidyniminoksykarbonylo)-N'']-metyloaminosulfonylo]-N'-metylokarbamioiloksy-sulfonyloacetimidu.

Sposób według schematu 3. Do roztworu 8,0 g (0,07 m) metylosulfonylo-N-hydroksyacetimidu i 6,45 g (0,035 m) N,N'-bis(N-metylo-N-fluorokarbonyloamino) siarczku w 100 ml toluenu wkrapla się 7,08 g (0,07 m) trójetyloaminy. Po około 15 min. zaczyna wytrącać się substancja stała, którą po mieszanii w temperaturze pokojowej w ciągu 18 godz. odsąca się i wprowadza do chlorku metylenu. Roztwór organiczny przemycia się wodą, suszy i zateża. Otrzymaną stałą pozostałość rekrytalizuje się

z toluenu w chlorku metylenu, uzyskując 5,4 g stałego produktu barwy białej o temperaturze topnienia 131—134°C.

Obliczono: dla C₁₀H₁₈N₄O₅S₃: 31,08 C; 4,69 H i 14,50 N

Znaleziono: 31,35 C; 4,54 H i 13,94 N.

Sposób według schematu 4. Do roztworu 5,0 g (0,014 m) S-metylo-N-[N'-(1-metylotioetylidyniminoksykarbonylo)-N'']-metyloaminosulfonylo]-N'-metylokarbamioiloksy-tioacetimidu w 75 ml octanu etylu dodaje się 12,46 g 25,6% roztworu kwasu nadoctowego w octanie etylu. Po mieszanii w ciągu 16 godz. w temperaturze pokojowej substancję stałą odsąca się. Otrzymuje się 7,0 g produktu. Temperatura topnienia i dane analizy spektralnej były identyczne z danymi otrzymanymi w sposobie według schematu 1.

Przykład VI. Wytwarzanie 1-metylosulfonylo-N-[N'-(1-metylosulfonyloetylidyniminoksykarbonylo)-N'']-metyloaminosulfonylo]-N'-metylokarbamioiloksy-acetimidu.

Do roztworu 5 g (0,0365 m) metylosulfonylo-N-hydroksyacetimidu i 6,72 g (0,0365 m) N,N'-bis-(N-metylo-N-fluorokarbonyloamino)siarczku w 150 ml toluenu dodaje się 3,69 g (0,0365 m) trójetyloaminy. Po mieszanii w ciągu 16 godz., substancję stałą zbiera się przez odsączenie. Po krystalizacji otrzymuje się 1,1 g stałego produktu barwy białej o temperaturze topnienia 173—175°C z rozkładem. Przesącz zawiera głównie monoaddukt S-metylo-[N-metylo-N-(N'-metylo-N'-fluorokarbonyloaminosulfonylo)-karbamioiloksy]-sulfonyloacetimidu.

Obliczono: dla C₁₀H₁₈N₄O₅S₃: 28,70 C; 4,33 H i 13,39 N

Znaleziono: 28,64 C, 4,31 H i 13,20 N.

Z zastosowaniem opisanej wyżej procedury, dobierając odpowiednie substraty wytwarza się inne związki wchodzące w zakres wynalazku, a mianowicie:

1-izopropylsulfonylo-[N-metylo-N-(N'-metylo-N'-fluorokarbonyloaminosulfonylo)karbamioiloksy]-acetimid,

1-pentylsulfonylo-[N-metylo-N-(N'-metylo-N'-fluorokarbonyloaminosulfonylo)karbamioiloksy]-acetimid,

S-izopropyl-N-[N'-(1-metylosulfonylo-etylidyniminoksykarbonylo)-N'']-metyloamino-sulfonylo]-N'-metylokarbamioiloksy]tioacetimid,

S-izopropyl-N-[N'-(1-izopropylsulfonyloetylidyniminoksykarbonylo)-N'']-metyloaminosulfonylo]-N'-metylokarbamioiloksy]tioacetimid,

S-izopropyl-N-[N'-(1-izopropylsulfonyloetylidyniminoksykarbonylo)-N'']-metyloaminosulfonylo]-N'-metylokarbamioiloksy]-tioacetamid,

1-izopropylsulfonylo-[N-metylo-N-(N'-metylo-N'-fluorokarbonyloaminosulfonylo)karbamioiloksy]-acetimid,

1-butylosulfonylo-[N-metylo-N-(N'-metylo-N'-fluorokarbonyloaminosulfonylo)karbamioiloksy] acetimid.

Wybrane rodzaje nowych związków oceniano dla określenia ich aktywności szkodnikobójczej przeciw

roztoczom i pewnym owadom z mszycami, liszka-
mi, chrząszczami i muchami łącznie.

Zawiesiny badanych związków otrzymywano przez rozpuszczenie 1 g związku w 50 ml acetonu zawierającego 0,1 g (10% wagowych związku) rozpuszczonego powierzchniowoczynnego alkoksyfenoksy-polietoksyetanolu jako środka emulgującego lub dyspergującego. Otrzymany roztwór mieszano ze 150 ml wody, uzyskując 200 ml zawiesiny zawierającej związek w doskonale rozdzielonej postaci. Otrzymana w ten sposób zawiesina zawierała 0,5% badanego związku. Stężenie w częściach na milion części wagowych (ppm) stosowane w badaniach strzymano przez rozcieńczenie zawiesiny wodą.

Test. I. Badanie działania związku przez opryskiwanie ulistnienia zakażonego mszycą trzmielowo-burakową.

Dorosłe i w stadium larwalnym o przeobrażeniu niepełnym mszyce trzmielowo-burakowe *Aphis fabae* Scop. wprowadzono na rośliny nasturcji w temperaturze 19–21°C przy wilgotności względnej 50–70%. W celach badawczych liczbę mszyc w doniczkach ustalono na 100–150 przez wyeliminowanie roślin zawierających nadmiar mszyc.

Badany związek stosowano w postaci preparatu otrzymanego przez rozcieńczenie zawiesiny do wartości 500 ppm związku w końcowym preparacie.

Posadzone rośliny (jedna doniczka na badany związek) zakażone 100–150 mszycami umieszczano na płycie obrotowej i opryskiwano 100–110 ml preparatu zawierającego badany związek za pomocą dyszy opryskowej De Vilbiss pod ciśnieniem powietrza wynoszącym około 2,2 atn.

Czas stosowania preparatu wynosił 25 sek. i wystarczył do zwilżenia roślin. Jako próbę kontrolną stosowano na rośliny 100–110 ml roztworu woda-aceton-emulgator nie zawierającego badanych związków. Po opryskaniu doniczki umieszczano na boku na arkuszu białego papieru mimograficznego, który najpierw zawijano. Temperatura i wilgotność pomieszczenia, w którym przeprowadzano badania w czasie 24 godz. wynosiła odpowiednio 19–21°C i 50–70%. Mszyce, które umieszczono na papierze były niezdolne do poruszania i po sprawdzeniu okazały się martwe. Mszyce pozostałe na roślinach były niezdolne do stymulowanego ruchu i stwierdzano, że są martwe. Procent śmiertelności obliczono w stosunku do różnych poziomów stężeń.

Test. II. Badanie działania związku przez opryskiwanie liści roślin zakażonych szkodnikami niektórych roślin uprawnych w Ameryce i Azji.

Larwy szkodników *Prodenia Eridamia* (Cram) wprowadza się na rośliny fasoli *Tendergreen* w temperaturze około 26 ± 5°C i wilgotności względnej 50 ± 5%.

Badane związki formuje się w preparat przez rozcieńczenie zawiesiny wodą do uzyskania końcowego stężenia związku wynoszącego 500 ppm. Zasadzone w doniczkach rośliny fasoli *Tendergreen* o standardowej wysokości i wieku umieszcza się na obracającej płycie obrotowej i spryskuje 100–110 ml badanego związku za pomocą dyszy opryskowej De Vilbiss pod ciśnieniem powietrza około 0,5 atn.

Czas spryskiwania wynosił 25 sek. i był wystarczający do zwilżenia roślin. Jako próbę kontrolną na zakażone rośliny stosowano 100–110 ml roztworu woda-aceton-emulgator, nie zawierającego badanego związku i każdy z nich umieszczano na płytkach Petriego o średnicy 9 cm zawierających zwilżoną bibułę. Pięć przypadkowo wybranych larw wprowadza się do każdej płytki i płytki zakrywa. Zakryte płytki znaczy się i przechowuje się w ciągu trzech dni w temperaturze około 27–29°C. Chociaż larwy mogły łatwo konsumować całe liście w ciągu 24 godzin nie dodawano więcej pożywienia. Larwy, które nie były zdolne do poruszania swego ciała, nawet po stymulowaniu, określano jako martwe. Procent śmiertelności określano dla różnych poziomów stężeń.

Test III. Badanie działania związku przez opryskiwanie liści zakażonych szkodnikami roślin strączkowych w Ameryce.

Cztery larwy szkodnika roślin strączkowych *Epilachna varivestis*, Muls. w stadium rozwoju między wynikami wprowadza się na rośliny fasoli *Tendergreen* w temperaturze około 27 ± 0,5°C przy wilgotności względnej 50 ± 5%.

Badane związki formuje się w preparat przez rozcieńczenie zawiesiny wodą do uzyskania stężenia związku wynoszącego 500 ppm. Zasadzone w doniczkach rośliny fasoli *Tendergreen* o standardowej wysokości i wieku umieszcza się na obracającej się płycie obrotowej i spryskiwano 100–110 ml preparatu zawierającego badany związek za pomocą dyszy opryskowej De Vilbiss pod ciśnieniem powietrza około 0,5 atn. Czas opryskiwania wynosił 25 sek i był wystarczający do zwilżenia roślin. Jako próbę kontrolną stosowano zakażone rośliny spryskiwane 100–110 ml roztworu woda-aceton-emulgator nie zawierającego badanego związku. Po osuszeniu pokryte liście oddzielano i wprowadzano do płytek Petriego zawierających zwilżoną bibułę. Do każdej płytki Petriego wprowadzano po 5 wybranych przypadkowo larw i płytki zakrywano. Zakryte płytki znaczone i przechowywano w temperaturze około 27 ± 0,5°C w ciągu 3 dni. Chociaż larwy mogły łatwo skosztować liście w ciągu 24–48 godz., nie wprowadzano więcej pożywienia. Larwy, które nie były zdolne do ruchu nawet po stymulowaniu określano jako martwe.

Test IV. Badanie działania związku na muchy.

Cztero-sześć dniowe dorosłe muchy domowe *Musca domestica*, L. potraktowano i badano zgodnie z opisem Chemical Specialties Manufacturing Association (Blue Book, Mc Nair-Dorland Co, N.Y., 1954, str. 243–244, 261 (w określonych warunkach w temperaturze około 27°C i przy wilgotności względnej 50 ± 5%). Muchy unieruchomiono przez działanie dwutlenkiem węgla w ilości 25 unieruchomionych osobników męskich i żeńskich wprowadza się do klatki zawierającej standardowy pojemnik z żywnością o średnicy około 12 cm, który umieszcza się na powierzchni pokrytej osłoną papierową. Badane związki formuje się w preparat przez rozcieńczenie zawiesiny 10% wagowo roztworem cukru, otrzymując zawiesinę zawierającą 500 ppm wagowych badanego związku w końcowym preparacie. Badany preparat dodaje się w ilości

10 ml do naczynia zawierającego jako absorbent watę o powierzchni około 2,5 cm². Naczynia z pożywieniem wprowadza się i umieszcza na dnie papieru pod pojemnikiem z pożywieniem przed wprowadzeniem uśpionych much. Muchy w klatce pozostawia się w ciągu 24 godz. dla spożycia pożywienia w temperaturze około 27°C przy wilgotności względnej 50 ± 0%. Muchy nie wykazujące ruchu ocenia się jako martwe.

Test V. Badanie działania związku przez opryskiwanie ulistnienia zakażonego owadami przedziorkowatymi.

Dorośle i w stadium nimfy owady przedziorkowate *Tetranychus urticae* Koch wprowadza się na rośliny fasoli *Tendergreen* przy wilgotności względnej 80 ± 0%. Zakażone liście z kultury macierzystej umieszcza się na pierwszorzędowych liściach dwu roślin fasoli o wysokości około 14–20 cm rosnących w około 7 cm glinianej doniczce.

Odpowiednią liczbę, a mianowicie 150–200 przedziorkowatych przeprowadza się z wyciętych liści na świeże rośliny w czasie 24 godz. w ciągu następnych 24 godz. oddziela się wycięte liście z zakażonych roślin. Badane związki formuje się w preparat przez rozcieńczenie zawiesiny wodą. Końcowy preparat zawiera 500 ppm badanego związku. Doniczki z roślinami (jedna doniczka na związek) umieszcza się na obracającej się płycie obrotowej

i spryskuje 100–110 ml preparatu zawierającego badany związek za pomocą dyszy opryskowej De Vilbiss pod ciśnieniem powietrza około 2,2 atn. Czas spryskiwania wynosił 25 sek. i wystarczał do zwilżenia zakażonych roślin. Opryskane rośliny przechowywano w ciągu 6 dni przy wilgotności względnej 80 ± 0%, po czym oblicza śmiertelność na podstawie ruchliwości. Badania mikroskopowe ruchliwości przeprowadzano na liściach badanych roślin. Każdy owad zdolny do poruszania oceniano jako żywy.

Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tablicy 1. W testach tych, aktywność związków przeciw mszycom, przedziorkowatym, szkodnikom niektórych roślin uprawnych i roślin strączkowych oraz much obliczano według poniższej skali:

A = zwalczanie doskonałe

B = zwalczanie częściowe

C = brak zwalczania.

Test VI. Toksyczność wobec ssaków.

Niektóre środki oceniano dla określenia doustnej toksyczności wobec ssaków. Zwierzętami wybranymi dla badań były szczury. Otrzymane wyniki badań wyrażano w ilości miligramów środka na kg ciężaru zwierzęcia wymagane do śmiertelności w 50% (LD₅₀).

Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Związek badany	Mszyce	Roztocze	Szkodniki roślin uprawnych	Szkodniki roślin strączkowych	Muchy domowe	Dawka śmiertelna doustna wobec szczurów
związek o wzorze 14	A	C	A	A	A	202
związek o wzorze 15	A	A	A	A	A	285
związek o wzorze 16	C	C	C	C	A	—
związek o wzorze 17	C	C	C	C	A	—

Dane przedstawione w tablicy 1 ilustrują dobitnie szeroki zakres aktywności szkodnikobójczej wykazany przez związki wchodzące w zakres wynalazku. Zrozumiałym jest, że przedstawione szkodniki są reprezentatywnymi przedstawicielami wielu szkodników, które mogą być zwalczane przez związki wchodzące w zakres wynalazku.

Środki według wynalazku można stosować jako środek owadobójczy, roztoczebójczy i nicieniobójczy znanymi metodami per se. Środek szkodnikobójczy według wynalazku, zawierający nowy związek jako składnik czynny, zazwyczaj obejmuje nośnik i/lub rozcieńczalnik zarówno w postaci stałej lub ciekłej.

Odpowiednimi ciekłymi rozcieńczalnikami lub nośnikami jest woda, destylaty ropy naftowej albo inne ciekłe nośniki zawierające lub niezawierające środki powierzchniowocenne. Ciekłe koncen-

45 traty środka według wynalazku wytwarza się przez rozpuszczenie nowych związków w nie-fitotoksycznym rozpuszczalniku, takim jak aceton, ksylen lub nitrobenzen i dyspergowanie składnika czynnego w wodzie z dodatkiem kwasu, odpowiedniego do emulgowania aktywnej powierzchni, oraz środków dyspergujących.

Wybór środków dyspergujących i emulgujących oraz ich ilości zależy od charakteru środka bójczego oraz zdolności do rozpuszczenia dyspersji składnika czynnego. Zasadniczo stosuje się tak małą ilość środków dyspergujących czy emulgujących, jak tylko można. Określoną dyspersję składnika czynnego w spray'u stosuje się tak, że po zastosowaniu na rośliny i splukaniu roślin nie jest wymagana re-emulsyfikacja składnika czynnego. Można stosować zarówno niejonowe, anionowe, amfoteryczne lub kationowe środki dysper-

gujące i emulgujące, np. produkty kondensacji tlenków alkilenowych z fenolem i kwasami organicznymi alkiloarylosulfoniany, kompleksowe alkohole eterowe, czwartorzędowe związki amonowe itp.

W celu otrzymania środka według wynalazku w postaci zwilżalnego proszku, pyłu lub granulek składnik czynny dysperguje się w odpowiednio rozdrobnionym nośniku stałym, takim jak glina, talk, bentonit, ziemia okrzemkowa, ziemia folnierska itp. W celu otrzymania zwilżalnego proszku do wymieszanego środka dyspergującego dodaje się również ligninosulfoniany.

Wymagana ilość środka według wynalazku stosowanego na 1 akr powierzchni wynosi 1 do (200 galonów) 760 l lub więcej ciekłego nośnika i/lub rozcieńczalnika albo około 2—250 kg obojętnego stałego nośnika i/lub rozcieńczalnika.

Stężenie składnika czynnego środka według wynalazku w postaci ciekłego koncentratu wynosi zwykle około 10—95% wagowych, a w postaci stałego preparatu około 0,5—90% wagowych. Odpowiednie środki do opryskiwania, opylania i granulki zawierają zazwyczaj składnik czynny w takiej ilości, że stosuje się około 1/2—8 kg składnika czynnego na akr powierzchni.

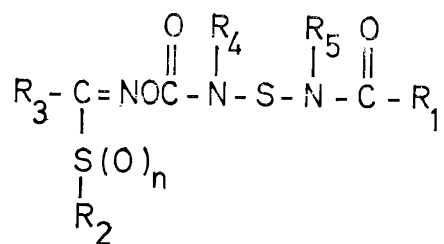
Środek szkodnikobójczy zwalcza owady, nicienie i roztocze żerujące na roślinach uprawnych lub innych produktach, na które się je stosuje, przy stosunkowo bardzo wysokiej toksyczności.

Jednakże w odniesieniu do roślin środek według wynalazku wykazuje wysoką granicę bezpieczeństwa w ilości odpowiedniej do uśmiercenia lub odpędzenia owadów, przy czym jednocześnie nie powoduje dymienia lub uszkodzenia roślin i pozostaje w warunkach pogodowych, które są spowodowane splukiwaniem deszczem, działaniem promieniami ultrafioletowymi, utlenianiem lub hydrolizą w warunkach wilgotnych, co jest pożądane dla pestycydów, a ponadto nie wykazuje niepożądanych właściwości, takich jak fitotoksyczność. Składnik czynny środka według wynalazku jest tak che-

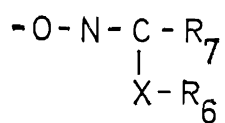
micznie obojętny, że wykazuje zdolność do współistnienia zasadniczo z każdym innym składnikiem środowiska i może być stosowany do ziemi po zasianiu roślin, na korzenie roślin bez jakiegokolwiek ich uszkodzenia. Środek według wynalazku może być stosowany w mieszaninie z innymi związkami czynnymi biologicznie.

Zastrzeżenia patentowe

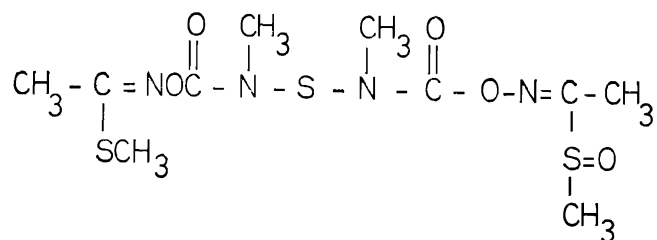
1. Środek szkodnikobójczy zwłaszcza owadobójczy, nicieniobójczy i roztoczebójczy **znamienny tym**, że zawiera dopuszczalny nośnik i skuteczną owadobójczą, nicieniobójczą lub roztoczebójczą ilość związku o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2, R₁ oznacza atom fluoru lub grupę o wzorze 2, X oznacza atom siarki, grupę sulfinyłową lub sulfonyłową, a poszczególne R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ i R₇ oznaczają grupy alkilowe o 1—8 atomach węgla.
2. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym poszczególne R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ i R₇ oznaczają grupy alkilowe o 1—5 atomach węgla, a pozostałe symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1.
3. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R₄ i R₅ oznaczają grupy metylowe, a pozostałe symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1.
4. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R₃ i R₇ oznaczają grupy metylowe, a pozostałe symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1.
5. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera S-metylo-N-[N'-(N''-(1-metylosulfinyloetylidynoiminoksykarbonylo)-N''-metyloaminosulfenilo)N'-metylokarbamoiloksy]-]-tioacetimid.
6. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera S-metylo-N-[N'-(N''-(1-metylosulfonyloetylidynoiminoksykarbonylo)-N''-metyloaminosulfenilo)-N'-metylokarbamoiloksy]-]-tioacetimid.



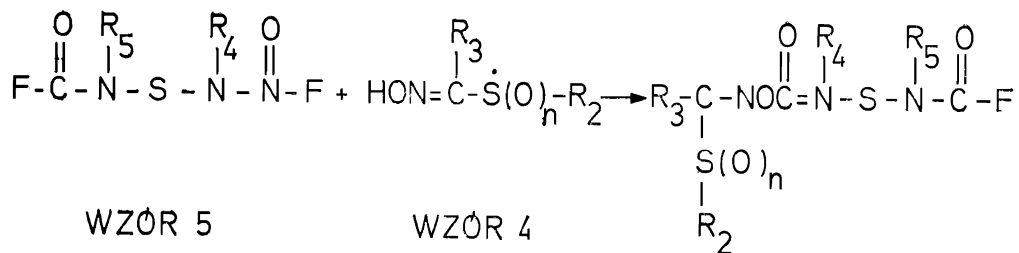
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 14

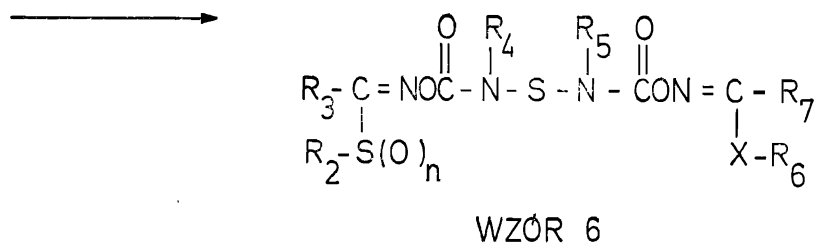
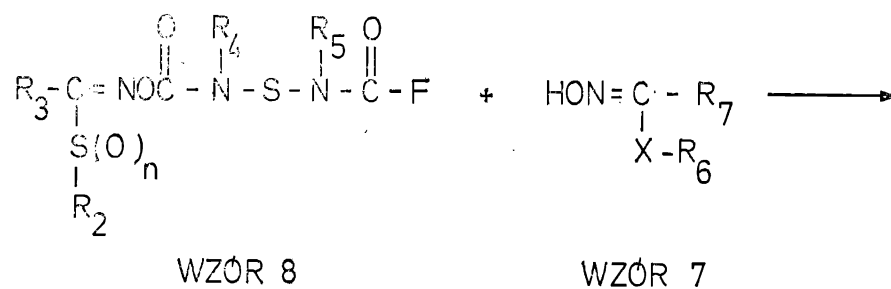


WZÓR 5

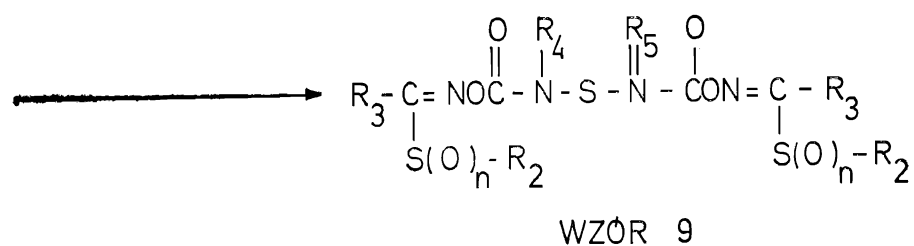
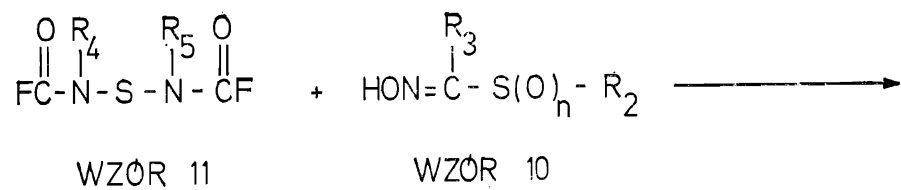
WZÓR 4

WZÓR 3

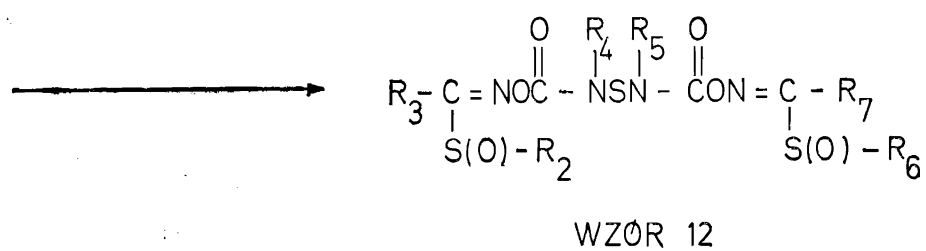
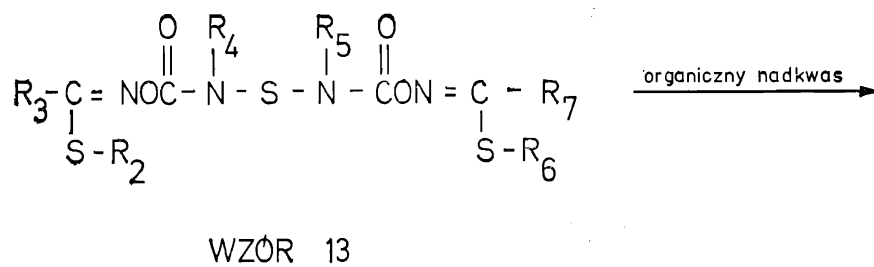
SCHEMAT 1



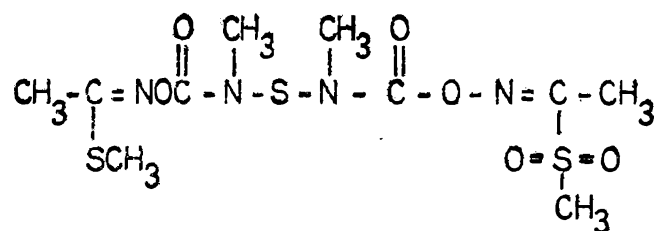
SCHEMAT 2



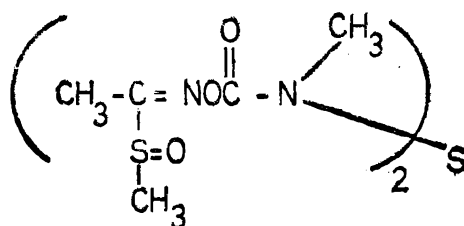
SCHEMAT 3



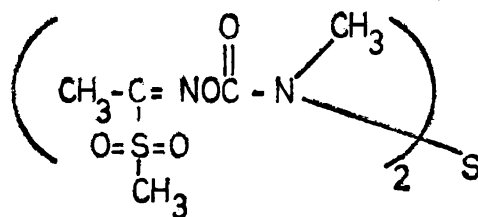
SCHEMAT 4



WZÓR 15



WZÓR 16



WZÓR 17