



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.07.75 (P. 181889)

Pierwszeństwo: 08.07.74 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.75

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP A01n 9/12

Int. Cl.²
A01N 9/12

Twórca wynalazku _____

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

Środek szkodnikobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy i roztaczobójczy.

Substancje czynne środka według wynalazku są związkami o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę karbamylową, niższy rodnik alkilotio lub niższy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony co najmniej jednym niższym rodnikiem alkilotio, niższym rodnikiem alkilosulfinyłowym, niższym rodnikiem alkilosulfonyłowym, rodnikiem fenyłotio, rodnikiem fenylosulfinyłowym, rodnikiem fenylosulfonyłowym, niższym rodnikiem fenyloalkilotio, niższym rodnikiem fenyloalkilosulfinyłowym, niższym rodnikiem fenyloalkilosulfonyłowym, niższą grupą alkilokarbamylową, niższą grupą dwualkilokarbamylową lub grupą o wzorze $R_4CON(R_5)$, w którym R_4 i R_5 oznaczają atomy wodoru lub niższe rodniki alkilowe, przy czym każdy z tych podstawników może być jeszcze podstawiony co najmniej jednym atomem chloru, bromu, fluoru, grupą nitrową, cyjanową lub amidową, zaś pierścienie fenyłowe mogą być ponadto podstawione co najmniej jednym niższym rodnikiem alkilowym lub alkoksylowym.

R_1 we wzorze 1 oznacza atom wodoru, chloru, bromu, fluoru, grupę cyjanową lub niższy rodnik alkilowy, zawierający 1—4 atomów węgla, niższy rodnik alkilotio, niższy rodnik alkoksylowy, niższy rodnik karboalkoksylalkilotio lub niższy rodnik alkilotioalkilowy, przy czym każda grupa alkilowa

2

może być podstawiona co najmniej jednym atomem chloru, bromu, fluoru, grupą cyjanową, amidową lub nitrową.

5 R_2 we wzorze 1 oznacza niższy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony co najmniej jednym atomem chloru, bromu, fluoru, grupą nitrową, lub cyjanową, bądź też rodnik fenyłowy albo niższy rodnik fenyloalkilowy, ewentualnie podstawione co
10 najmniej jednym atomem chloru, bromu, fluoru, grupą cyjanową, niższym rodnikiem alkilowym lub niższym rodnikiem alkoksylowym.

R_3 we wzorze 1 oznacza rodnik alkilowy, rodnik alkenyłowy, rodnik cykloalkilowy, rodnik dwucykloalkilowy, rodnik cykloalkenyłowy, rodnik
15 dwucykloalkenyłowy, lub też rodnik fenyłowy albo niższy rodnik fenyloalkilowy, ewentualnie podstawione co najmniej jednym atomem chloru, bromu, fluoru, grupą nitrową, cyjanową,
20 niższym rodnikiem alkilowym, niższym rodnikiem alkoksylowym lub niższym rodnikiem chlorowcoalkilowym.

Środki według wynalazku, charakteryzujące się różnym stopniem skuteczności, są użyteczne przy
25 zwalczaniu insektów i roztoczy. Do kompozycji odznaczających się najsilniejszym działaniem insektobójczym należą, na ogół, kompozycje ze składnikiem aktywnym o wzorze 1, w którym całkowita
30 liczba atomów węgla w rodnikach alifatycznych z podstawników R, R_1 i R_2 nie przekracza około 10.

Korzystne są środki według wynalazku, zawierające związek o wzorze 1, w którym R_2 i R_3 oznaczają niższe rodniki alkilowe.

Oczywiście składniki aktywne środka według wynalazku występują w co najmniej dwóch formach izomerycznych. W konfiguracji „syn” atom tlenu z grupy oksyiminowej znajduje się po tej samej stronie wiązania podwójnego tej grupy, co podstawnik R_1 , natomiast w konfiguracji „anti” atom ten znajduje się po przeciwnej stronie. Oba izomery wchodzą w zakres wynalazku, przy czym korzystniejsze są izomery „syn” ze względu na ich większą aktywność biologiczną.

Stwierdzono, że insektobójcze i roztoczebójcze działanie nowego środka według wynalazku jest zasadniczo takie same, jak w przypadku kompozycji zawierających N-metylokarbaminy, z których wiele jest znanych jako środki insektobójcze. W niektórych przypadkach zaobserwowano nawet silniejsze działanie nowych związków względem pewnych szkodników. Nieoczekiwanie stwierdzono jednak, że środki według wynalazku wykazują dużo mniejszą niż pochodne N-metylowe toksyczność w stosunku do ssaków i bardzo znacznie zmniejszoną fitotoksyczność w odniesieniu do ważnych ekonomicznie upraw, takich jak bawełna, pomidory, fasola i kukurydza, które są bardzo podatne na fitotoksyczne działanie kompozycji, zawierających pewne N-metylokarbaminy, takie jak metomyl. Ponadto, prawie wszystkie nowe środki według wynalazku są dosyć trwałe w normalnych warunkach i można je długo przechowywać bez znacznego zmniejszenia aktywności biologicznej. I ta cecha odróżnia je od wielu kompozycji zawierających różne N-metylokarbaminy, które są względnie nietrwałe, wskutek czego nie można ich odpowiednio długo przechowywać. Związki te, jako takie nie są użytecznymi środkami do zwalczania szkodników ze względów praktycznych.

Składniki aktywne nowych środków według wynalazku można otrzymać według ogólnego schematu reakcji 1, w którym R , R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenia, a X oznacza atom chloru lub fluoru.

Stosowane do wytwarzania nowych związków, stanowiących składniki środka według wynalazku, prekursorzy oksyiminowe można uzyskać innymi sposobami, jak na przykład podane w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3217036, 3217037, 3400153, 3536760 i 3576834.

Stosowane do wytwarzania nowych związków halogenki kwasu karbaminowego można wytwarzać poddając odpowiednio podstawiony chlorek tiosulfenylu reakcji z odpowiednio podstawionym fluorkiem karbamylu, poddając reakcji odpowiednio podstawiony chlorek N-chlorotiokarbamylu z odpowiednio podstawionym merkaptanem lub też poddając reakcji odpowiednio podstawioną tiosulfenylaminową z fosgenem. Wszystkie powyższe sposoby opisano bardziej szczegółowo w równoległe konkurującym zgłoszeniu patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 486631.

Reakcję między oksymem i halogenkiem kwasu karbaminowego korzystnie jest prowadzić w rozpuszczalniku aprotycznym w obecności zasady. Ko-

rzystnymi zasadami są aminy trzeciorzędowe i wodorotlenki metali ziem alkalicznych. Wydajność reakcji jest z reguły prawie równa 100%.

Niżej podane przykłady ilustrują środek według wynalazku przy czym przykłady I, II i część przykładu III dotyczą sposobu wytwarzania substancji czynnej i zostały podane w celach informacyjnych.

Przykład I. Wytwarzanie fluorku N-metylo-N-2-metylo-2-propanotiosulfenylu/karbamylu.

Do roztworu 231,01 g fluorku N-metylokarbamylu w 600 ml toluenu, oziębionego do temperatury 0°C, dodaje się 478,0 g chlorku 2-metylo-2-propanotiosulfenylu rozpuszczalnego w 1000 ml toluenu. Całość miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 5°C. Wytrąconą sól odsącza się, a przesącz zatęża otrzymując 577,0 czerwonego oleju o temperaturze wrzenia 75–80°C pod ciśnieniem 0,5 tora. Współczynnik załamania światła w oleju wynosi, $n_D^{20} = 1,4983$. Widmo tego związku w podczerwieni (bez domieszek) wykazuje piki przy 5,6 (C—O); 6,9; 7,7; 8,65; 9,25; 9,4 (sh); 10,62 i 13,4 μ . Widmo magnetycznego rezonansu jądrowego ($CDCl_3$) wykazuje singlet przy $\delta = 1,4$ (9H, III-rzęd.-butyl) i dublet przy 3,23 ($J = 1,0$ Hz, 3H, CH_3N).

Przykład II. Wytwarzanie O-[N-metylo-N-2-/2-metylopropanotiosulfenylu/karbamylu] oksymu aldehydu metylotiooctowego.

Do roztworu 2,83 g (0,027 mola) oksymu aldehydu 1-metylotiooctowego i 11,15 g (0,027 mola) fluorku N-metylo-N-2-/2-metylopropanotiosulfenylu / karbamylu w 75 ml dioksanu wkrapla się 2,72 g (0,027 mola) trójetyloaminy. Po 72-godzinym mieszanii w temperaturze otoczenia mieszaninę reakcyjną zatęża się pod zmniejszonym ciśnieniem, rozcieńcza wodą i ekstrahuje octanem etylu. Warstwę organiczną przemycza się wodą, suszy nad siarczanem magnezowym i zatęża. Po krystalizacji z roztworu eteru izopropylowego i heksanu otrzymuje się produkt topniejący w temperaturze 67–69°C.

Dla wzoru $C_9H_{16}N_2O_2S_3$

obliczono:

C — 38,46%; H — 6,40%; N — 9,88%

a znaleziono:

C — 38,57%; H — 6,20%; N — 9,95%

Przykład III. Wytwarzanie O-(N-metylo-N-[2-2-metylo-2-propano / tiosulfenylu]karbamylu) oksymu aldehydu 1-izopropylotiooctowego.

Do roztworu 2,08 g oksymu aldehydu izopropylotiooctowego i 6,69 g 50% roztworu fluorku N-metylo-N-2-/2-metylopropanotiosulfenylu / karbamylu w 50 ml dioksanu wkrapla się 1,58 g trójetyloaminy. Po 20-godzinym mieszanii całości w temperaturze pokojowej odsącza się sól i przesącz zatęża pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt miesza się z octanem etylu, przemycza wodą, suszy i zatęża do momentu uzyskania oleistej pozostałości.

Dla wzoru $C_{11}H_{22}N_2O_2S_3$

obliczono:

C—42,55%; H—7,14%; N—9,02%

a znaleziono:

C—43,33%; H—7,06%; N—8,49%

Oprócz środków zawierających związki opisane w przykładach ilustracją środka według wynalazku mogą być środki zawierające poniższe związki: O-

-(N-metylo-N-metylotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-[N-metylo-N-(2-propanotio) sulfenyllokarbamylu] oksymu aldehydu 1-metylotiooctowego, O-(N-metylo-N-butanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 1-izopropylotiooctowego, O-(N-metylo-N-oktadekanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 1-(2-cyanoetylotio) octowego, O-[N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu] oksym aldehydu 1-(3-nitroetylotio) propionowego, O-(N-metylo-N-metylotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 1-(metylotioetylotio) octowego, O-[N-metylo-N-(4-chlorofenylotiosulfenylu) karbamylu] oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-[N-metylo-N-) 4-nitrofenylotiosulfenylu] karbamylu] oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-[N-metylo-N-(3-trójkfluorometylofenylotiosulfenylu (karbamylu) oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-[N-metylo-N-(4-metylofenylotiosulfenylu) karbamylu] oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-[N-metylo-N-(3,4-dwumetylofenylotiosulfenylu) karbamylu] oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-[N-metylo-N-(4-chlorofenylotiosulfenylu) karbamylu] oksym aldehydu 1-(etoksykarbamylometylotio) octowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 1-(N-metyloacetamidometylotio) octowego, O-(N-fenylu-N-metanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-(N-chloroetylo-N-metanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-[N-(p-chlorofenylu) -N-propanotiosulfenyllokarbamylu] oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 1-(2-propylotio) octowego, O-[N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu] oksym aldehydu 1-(2-cyanoetylotio) octowego, O-{N-metylo-N-[4-(III-rzęd.butylu) fenylotiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 1-metylotiooctowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 2-metylo-2-nitropropionowego, O-(N-metylo-N-etanotiosulfenyllokarbamylu) oksym 3-metylo-3-nitrobutanonu-2, O-(N-metylo-N-metanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-metylo-2-cyjanopropionowego, O-(N-metylo-N-oktylotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-metylo-2-cyjanopropionowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 2-metylo-2-cyjanopropionowego, O-{N-metylo-N-[4-(III-rzęd.butylu) fenylotiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 2-metylo-2-nitropropionowego, O-(N-metylo-N-butanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-metylo-2-formamidopropionowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 2-metylo-2-acetamidopropionowego, O-(N-metylo-N-oktylotiosulfenyllokarbamylu) oksym 3-metylo-3-acetamidobutanonu-2, O-(N-metylo-N-dodecylotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-metylo-2-metoksypropionowego, O-(N-metylo-N-metanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-

-metylo-2- (1-etoksykarbonietylotio) propionowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 2-metylo-2-metylotiooctowego, O-(N-metylo-N-oktylotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-metylo-2-metylosulfenyllopropionowego, O-{N-metylo-N-[4-(III-rzęd.butylu) fenylotiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 2-metylo-2-metylopropionowego, O-[N-metylo-N-(4-chlorofenylotiosulfenylu) karbamylu] oksym aldehydu 2-metylo-2-metylotiopropionowego, O-(N-metylo-N-metanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-metylo-2-(4-chlorofenylotio) propionowego, O-(N-metylo-N-metanotiosulfenyllokarbamylu) oksym 3,3-dwumetylo-1-metylotiobutanonu-2, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym 3,3-dwumetylo-1-metylotiobutanonu-2, O-(N-metylo-N-metanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 1,2,2-trójk(metylotio) propionowego, O-(N-metylo-N-oktanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-metylo-1,2-dwu(metylotio) propionowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) biosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 2-metylo-2-metoksy-1-chloropropionowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 2-metylo-1,2-dwucyjanopropionowego, O-(N-metylo-N-oktadekanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-metylo-2-cyano-1-metylotiopropionowego, O-(N-metylo-N-metanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-metylo-2-cyano-1-(2-cyanoetylotio) propionowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 2-metylo-2-nitro-1-(2-cyanoetylotio) propionowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym aldehydu 2-(metylotiometylo) -2-metylotiopropionowego, O-(N-metylo-N-butanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-(etoksymetylo) -2-metylotiopropionowego, O-(N-metylo-N-metanotiosulfenyllokarbamylu) oksym aldehydu 2-metylo-2-metylosulfenyllopropionowego, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym metylochloroformaldehydu, O-(N-metylo-N-metylotiosulfenyllokarbamylu) oksym 2-cyanoetylotiochloroformaldehydu, O-{N-metylo-N-[2-(2-metylopropano) tiosulfenylu] karbamylu} oksym dwu(metylotio) formaldehydu, O-(N-metylo-N-pentanotiosulfenyllokarbamylu) oksym (benzylotio) metyloformaldehydu, O-(N-metylo-N-oktanotiosulfenyllokarbamylu) oksym (metoksy) metyloformaldehydu, O-(N-metylo-N-metanotiosulfenyllokarbamylu) oksym alilotiochloroformaldehydu, O-[N-metylo-N-(3-trójkfluorofluorometylofenylotiosulfenylu) karbamylu] oksym dwu(metylotio) formaldehydu, O-(N-metylo-N-cykloheksanotiosulfenyllokarbamylu) oksym dwu(metylotio) formaldehydu i O-N-metylo-N-butanotiosulfenyllokarbamylu) oksym (2-cyanoetylotio) metyloformaldehydu.

Niektóre nowe związki zbadano w testach określających ich aktywność przeciw roztoczom i pewnym insektom, takim jak mszyce, gąsienice, chrząszcze i muchy.

Przygotowywano zawiesiny badanych związków mieszając 1 g związku z 50 ml acetonu, w którym rozpuszczono 0,1 g (10% wagowych w stosunku do badanego związku) środka dyspergującego w posta-

ci alkilofenoksy polietylenoksyetanolu. Otrzymany roztwór mieszano ze 150 ml wody otrzymując około 200 ml zawiesiny zawierającej związek o bardzo rozdrobnionej postaci. Tak otrzymana zawiesina, nadająca się do przechowywania, zawierała 0,5% wagowych badanego związku. W testach stosowano kompozycje, w którym stężenia badanego związku były rzędu części wagowych na milion, uzyskiwane drogą rozcieńczenia opisanej zawiesiny wodą. Poniżej opisano stosowane testy.

Test na mszycę trzmielinowo-burakową; rozpryskiwanie badanego związku na ulistnienie.

Jako testowe insekty stosowano dorosłe mszyce trzmielinowo-burakowe *Aphis fabae* Scop. i ich larwy, hodowane na karłowatych roślinach nasturcji utrzymywanych w doniczkach w temperaturze 18–21°C przy wilgotności względnej 50–70%. Do badań używano doniczki, w których liczba mszyc wynosiła, standardowo, 100–150, usuwając rośliny, na których znajdował się nadmiar mszyc.

Badany związek stosowano w postaci zawiesiny zawierającej 500 części związku na milion, otrzymywanej drogą rozcieńczenia wodą, zawiesiny przechowywanej (patrz wyżej).

Doniczkowe rośliny (jedna doniczka na każdy badany związek) ze 100–150 mszycami umieszczano na obracającym się stole i opryskiwano 100–110 ml zawiesiny badanego związku przy użyciu rozpryskiwacza De Vilbissa, pod ciśnieniem (powietrze) 2,85 atn. Ilość ta, podawana w ciągu 25 sekund, wystarczała do takiego zwilżenia roślin, że ciecz spływała z liści. Rośliny kontrolne opryskiwano 100–110 ml roztworu acetonu w wodzie z emulgatorem, nie zawierającego badanego związku. Po opryskiwaniu doniczki umieszczano, kładąc je na boku, na białym, standardowym papierze mimeograficznym, uprzednio poliniowanym w celu ułatwienia liczenia. Podczas testu w pokoju utrzymywano, w ciągu 24 godzin temperaturę 18–21°C i wilgotność względną 50–70%. Jako nieżywe traktowano te mszyce, które spadały na papier i nie mogły ustać po podniesieniu ich, a także te mszyce pozostające na roślinie, które nie mogły przesunąć się na odległość równą długości ciała, mimo popychania. Rejestrowano wyrażaną w procentach śmiertelność dla różnych stężeń badanego związku.

Test na *Prodenia eridania*; rozpryskiwanie badanego związku na liście.

Jako testowe insekty stosowano larwy szkodników niektórych roślin uprawnych w Ameryce i Azji [*Prodenia eridania* (Cram.)] hodowane na roślinach fasoli *Tendergreen* utrzymywanych w temperaturze 27±3°C przy wilgotności względnej 50±5%.

Badany związek stosowano w postaci zawiesiny zawierającej 500 części związku na milion, otrzymywanej drogą rozcieńczenia wodą zawiesiny przechowywanej (patrz wyżej). Hodowane w doniczkach rośliny fasoli *Tendergreen* o standardowej wysokości i wieku umieszczano na obracającym się stole i opryskiwano 100–110 ml zawiesiny badanego związku przy użyciu rozpryskiwacza De Vilbissa, pod ciśnieniem 2,85 atn. Ilość ta, podawana w ciągu 25 sekund, wystarczała do takiego zwilżenia roślin,

że ciecz spływała z liści. Rośliny kontrolne opryskiwano 100–110 ml roztworu acetonu w wodzie z emulgatorem, nie zawierającego badanego związku. Po wyschnięciu pary liści odcinano od rośliny i umieszczano na płytkach Petniego o średnicy 9 cm, wyłożonych wilgotną bibułą filtracyjną. Następnie na 5 płytkach umieszczano 5 losowo wybranych larw, po czym płytki przykryto, oznakowano i utrzymywano w temperaturze 27–30°C w ciągu 3 dni. Larwom tym nie podawano dodatkowego pożywienia, chociaż każda z nich z łatwością mogła zjeść cały liść w ciągu 24 godzin. Jako nieżywe traktowano larwy, które nie mogły przesunąć się na odległość równą długości ciała mimo popychania. Rejestrowano wyrażaną w procentach śmiertelność dla różnych stężeń badanego związku. Test na biedronkę meksykańską; rozpryskiwanie badanego związku na liście.

Jako testowe insekty stosowano larwy biedronki meksykańskiej (*Epilachna varivestis*, Muls.) w czwartym stadium między wylinkami, hodowane na roślinach fasoli *Tendergreen* utrzymywanych w temperaturze 27±3°C przy wilgotności 50±5%.

Badany związek stosowano w postaci zawiesiny zawierającej 500 części związku na milion, otrzymywanej drogą rozcieńczenia wodą zawiesiny przechowywanej (patrz wyżej). Hodowane w doniczkach rośliny fasoli *Tendergreen* o standardowej wysokości i wieku umieszczano na obracającym się stole i opryskiwano 100–110 ml zawiesiny badanego związku przy użyciu rozpryskiwacza De Vilbissa, pod ciśnieniem (powietrze) 2,85 atn. Ilość ta, podawana w ciągu 25 sekund, wystarczała do takiego zwilżenia roślin, że ciecz spływała z liści. Rośliny kontrolne opryskiwano 100–110 ml roztworu acetonu w wodzie z emulgatorem, nie zawierającym badanego związku. Po wyschnięciu pary liści odcinano od rośliny i umieszczano na płytkach Petiego o średnicy 9 cm, wyłożonych wilgotną bibułą filtracyjną. Następnie na 5 płytkach umieszczono 5 losowo wybranych larw, po czym płytki przykrywano, znakowano i utrzymywano w temperaturze 45±3°C w ciągu 3 dni. Larwom nie podawano dodatkowego pożywienia, chociaż każda z nich z łatwością mogła zjeść cały liść w ciągu 24 godzin. Jako nieżywe traktowano larwy, które nie mogły przesunąć się na odległość równą długości ciała mimo popychania.

Test przynęty muszej.

Jako testowe insekty stosowano (4–6) dniowe dorosłe muchy domowe (*Musca domestica*, L.) hodowane według zaleceń podanych przez Chemical Specialities Manufacturing Association (Blue Book, McNair-Dorland Co., N. York 1954, strony 243–244, 261) w temperaturze 27±3°C przy wilgotności względnej 50±5%. Muchy unieruchamiano stosując narkozę z dwutlenku węgla, po czym 25 sztuk rodzaju męskiego i żeńskiego przenoszono do klatki o średnicy około 127 mm, wykonanej ze standardowej siatki do podawania pożywienia, odwróconej na powierzchnię pokrytą papierem pakowym. Badany związek stosowano w postaci zawiesiny zawierającej 500 części związku na milion, otrzymywanej drogą rozcieńczenia zawiesiny przechowywanej 10% (wagowo) roztworem cukru. 10 ml takiej zawiesiny

wlewano do miseczki wyłożonej wyściółką pochłaniającą z bawełny o grubości 25,4 mm. Tę miseczkę z przynętą umieszczono w środku klatki na wysuszonym papierze pod siatką, jeszcze przed wprowadzeniem do klatki uśpionych much. Muchom w klatce pozwalano spożywać przynętę w ciągu 24 godzin, utrzymując temperaturę $27 \pm 3^\circ\text{C}$ i wilgotność względną $50 \pm 5\%$. Jako nieżywe traktowano muchy nie poruszające się nawet przy szturchaniu. Test na roztocza; rozpryskiwanie na ulistnienie.

Jako testowe organizmy stosowano dorosłe przedziorki chmielowce (*Tetranychus urticae* Koch.). Zamiast stosować zmagazynowane liście kultury umieszczano na pierwszych liściach dwóch roślin fasoli o wysokości 15–20 cm znajdujących się w glinianych doniczkach o średnicy 6,5 cm. 150–200 przedziorkowatych, tzn. ilość wystarczającą do badań, przenoszono, w ciągu 24 godzin, z obciętych liści na świeżą roślinę. Po upływie 24 godzin obcięte liście usuwano z porażonej szkodnikami rośliny.

Badany związek stosowano w postaci zawiesiny zawierającej 500 części związku na milion, otrzymanej drogą rozcieńczania wodą zawiesiny przechowywanej. Hodowane w doniczkach rośliny (do badania jednego związku stosowano jedną doniczkę) umieszczano na obracającym się stole i opryskiwano 100–110 ml zawiesiny badanego związku przy użyciu rozpryskiwacza De Vilbissa, pod ciśnieniem (powietrze) 2,85 atn. Ilość ta, podawana w ciągu 25 sekund, wystarczała do takiego zwilżenia roślin, że ciecz spływała z liści. Porażone szkodnikami rośliny kontrolne opryskiwano 100–110 ml wodnego roztworu acetonu z emulgatorem, nie zawierającego badanego związku. Opryskane rośliny utrzymywano w atmosferze o wilgotności względnej $80 \pm 5\%$ w ciągu 6 dni, po czym określano śmiertelność licząc zwierzęta poruszające się, posługując się przy tym mikroskopem. Każde zwierzę zdolne do wykonania ruchu przy poszturchaniu uznawano za żyjące.

Wyniki tych testów zestawiono w podanej poniżej tabl. I. Aktywność szkodnikobójczą związków względem mszyc, przedziorków *Prodenia eridania* (Cram.) i *Epilachna varivestis* Muls. oznaczono według poniższych reguł: C — nie zwalcza, B — zwalcza częściowo, A — zwalcza doskonale. Kreska oznacza, że nie przeprowadzono testu.

Dla niektórych kompozycji przeprowadzono również badania na toksyczność przy doustnym ich podawaniu ssakom, jako przedstawiciela których wybrano szczury. Wyniki testu podawano jako ilość, wyrażoną w miligramach kompozycji na 1 kg ciała zwierzęcia, powodującą śmierć 50% zwierząt (LD_{50}).

Wyniki wszystkich tych testów zestawiono w zamieszczonej poniżej tabl. I.

Można się spodziewać, że przy wyższych dawkach wszystkie powyższe kompozycje będą wykazywały szkodnikobójcze działanie w stosunku do różnych szkodników. Dane zamieszczone w tabl. I wskazują jednak, że niektóre kompozycje działają bardzo selektywnie, podczas gdy inne odznaczają się szerokim spektrum działania.

Oczywiście insekty stosowane w powyższych testach są jedynie przedstawicielami bardzo wielu rodzajów szkodników, które można zwalczać przy użyciu kompozycji według wynalazku. Związki wchodzące w skład tych kompozycji działają toksycznie, ogólnoustrojowo i miejscowo, na insekty i roztocza.

Należy ponadto stwierdzić, że związki stanowiące składniki kompozycji według wynalazku, oprócz działania insektobójczego i roztoczebójczego, wykazują godną uwagi aktywność nicieniobójczą.

Wykonano porównawcze badania w celu oceny biologicznych i chemicznych właściwości niektórych kompozycji według wynalazku oraz metformy, tzn. kompozycji zawierającej odpowiednią pochodną N-metylokarnbaminianu. Dla każdej z badanych kompozycji określono również LD_{50} (wy-

Tablica I.

Dane biologiczne

Substancje czynne	Temperatura topnienia $^\circ\text{C}$	Aktywność składnikobójcza					LD_{50} (szczury)
		mszyce	przedziorek	<i>Prodenia eridania</i>	<i>Epilachna varivestis</i>	muchy	
Związek o wzorze 2	67–69	A	C	A	A	A	11,3
Związek o wzorze 3	olej	A	A	A	A	A	30,8
Związek o wzorze 4	56–57	A	B	A	A	A	—
Związek o wzorze 5	olej	A	A	A	A	A	—
Związek o wzorze 6	90–92	A	A	A	A	A	10
Związek o wzorze 7	olej	A	A	B	A	A	—
Związek o wzorze 8	olej	A	A	B	A	A	—

rażona w częściach na milion ilość składnika aktywnego, potrzebna do uśmiercenia 50% testowych insektów). Wyniki doświadczeń zestawiono w tabl. II.

dawalająca ilość aktywnego środka toksycznego używanego w postaci płynów do opryskiwania, kompozycji pylistych lub granulek wynosi około 0,28—16,5 kg/hektar.

Tablica II
Aktywność biologiczna substancji czynnych o wzorze 9

Substancja czynna Metonyl	R	X	Aktywność szkodnikobójcza wyrażona w częściach na milion ppm					LD ₅₀ szczu- ry
			mszy- ce	prze- dzior- ki ewi- dania	Prode- nia vari- vestis	Epi- lachna	muchy	
Metonyl	H	—SCH ₃	4	500	11	70	4	48
Związek przykładu II	—S—S—C(CH ₃) ₃	—SCH ₃	1,3	500	6	40	4	143
Związek przykładu III	—S—S—C(CH ₃) ₃	—SCH(CH ₃)	29	125	35	31	42	30,8

Środek szkodnikobójczy według wynalazku zawiera ponadto zazwyczaj ciekły lub stały nośnik i/lub rozcieńczalnik.

Do odpowiednich ciekłych rozcieńczalników lub nośników zalicza się wodę, frakcje ropy naftowej i inne, ewentualnie zawierające środki powierzchniowo-czynne. Ciekłe koncentraty można wytwarzać rozpuszczając związek w niefitotoksycznym rozpuszczalniku, takim jak aceton, ksylen lub nitrobenzen, i dyspergując środek toksyczny w wodzie zawierającej odpowiedni emulgator i dyspergator.

Dobór dyspergatora i emulgatora oraz ich ilość dyktowany jest naturą kompozycji i zdolnością ułatwiania dyspersji środka toksycznego. Na ogół, pożądane jest użycie jak najmniejszej ilości środka, zapewniającej pożądaną dyspersję środka toksycznego w rozpylonym płynie i zapobiegającej ponownemu zemulgowaniu środka toksycznego po zastosowaniu do rośliny i zmyciu z rośliny. Można stosować niejonowe, anionowe, lub kationowe środki emulgujące i dyspergujące, na przykład produkty kondensacji tlenków alkilenu z fenolem, kwasy organiczne, alkiloarylosulfoniany, kompleksy eterów i alkoholi, czwartorzędowe związki amoniowe itp.

Przy wytwarzaniu zwilżalnych proszków, kompozycji pylistych i granulatów składnik aktywny dysperguje się w bardzo rozdrobnionym nośniku, takim jak glina, talk, bentonit, ziemia okrzemkowa, ziemia folusznicza itp. Można też wtedy stosować omówione wyżej środki dyspergujące lub lignosulfoniany.

Wymagana ilość środka toksycznego może wynosić 9—1870 lub więcej l/hektar ciekłego nośnika i/lub rozcieńczalnika albo też około 5,5—550 kg/hektar obojętnego stałego nośnika i/lub rozcieńczalnika. Stężenie składnika aktywnego w ciekłym koncentracie wynosi zazwyczaj około 10—95 wagowych, zaś w stałym koncentracie — około 0,5—90% wagowych. Przy zastosowaniach ogólnych za-

Omawiane tu kompozycje szkodnikobójcze zapobiegają atakowi insektów i roztoczy na rośliny i inne materiały, do których się je stosuje. Wykazują one stosunkowo wysoką toksyczność resztkową. Przy zastosowaniu tych kompozycji do roślin istnieje dość duży margines bezpieczeństwa, w tym sensie, że wystarczająca do uśmiercenia lub odstraszania insektów ilość nie powoduje spalania lub uszkodzenia roślin. Są one odporne na czynniki atmosferyczne, nie będąc zmywane przez deszcz, nie ulegając rozkładowi pod wpływem promieniowania nadfioletowego, utlenianiu lub hydrolizie w obecności wilgoci, a w każdym razie, jeżeli nawet rozkładają się, utleniają lub hydrolizują, to nie następuje istotne pogorszenie charakterystyki szkodnikobójczej, bądź też nadanie im niepożądanych własności, jak na przykład fitotoksyczność.

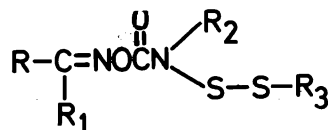
Środki toksyczne są substancjami obojętnymi chemicznie porównywalnymi w tym względzie z zasadniczo wszystkimi innymi składnikami kompozycji. Można je zatem stosować do gleby, jak również do ziarn lub korzeni rośliny nie powodując uszkodzenia ziarn ani korzeni.

Zastrzeżenie patentowe

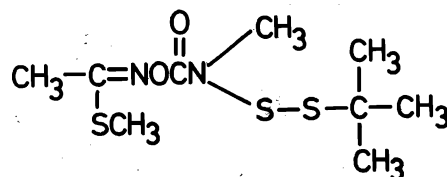
Środek szkodnikobójczy zawierający substancję czynną oraz stały lub ciekły nośnik znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę karbamylową, niższy rodnik alkilotio lub niższy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony co najmniej jednym niższym rodnikiem alkoksylowym, niższym rodnikiem alkilotio, niższym rodnikiem alkilosulfonowym, niższym rodnikiem alkilosulfonylowym, rodnikiem fenylotio, rodnikiem fenylosulfinylowym, rodnikiem fenylosulfonylowym, niższym rodnikiem fenyloalkilotio, niższym rodnikiem fenyloalkilosulfinylowym, niższym rodnikiem fenyloalkilosulfonylowym, niższym rodnikiem alkilokarbamylowym,

niższym rodnikiem dwualkilokarbamylowym lub grupą o wzorze R_4 $CON(R_5)$, przy czym każdy z tych rodników może być podstawiony co najmniej jednym atomem chloru, bromu lub fluoru, grupą nitrową, cyjanową lub amidową, a pierścień fenyłowy może być ponadto podstawiony co najmniej jednym niższym rodnikiem alkilowym lub niższym rodnikiem alkoksylowym, R_1 oznacza atom wodoru, atom chloru, atom bromu, atom fluoru, grupę cyjanową, niższy rodnik alkilowy zawierający 1–4 atomów węgla, niższy rodnik alkilotio, niższy rodnik alkoksylowy, niższy rodnik karboalkoksyalkilotio lub niższy rodnik alkilotioalkilowy, przy czym każdy łańcuch alkilowy może być podstawiony co najmniej jednym atomem chloru, bromu lub fluoru, grupą cyjanową, amidową lub nitrową, R_2 oznacza niższy rodnik alkilo-

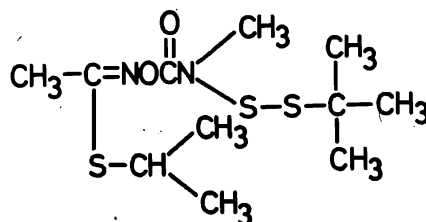
wy, ewentualnie podstawiony co najmniej jednym atomem chloru, bromu lub fluoru, grupą nitrową lub cyjanową, bądź też R_2 oznacza rodnik fenyłowy lub niższy rodnik fenyloalkilowy ewentualnie podstawiony co najmniej jednym atomem chloru, bromu lub fluoru, grupą nitrową lub cyjanową, niższym rodnikiem alkilowym lub niższym rodnikiem alkoksylowym, zaś R_3 oznacza rodnik alkilowy, rodnik alkenylowy, rodnik cykloalkilowy, rodnik dwucykloalkilowy, rodnik cykloalkenylowy, rodnik dwucykloalkenylowy, bądź też rodnik fenyłowy albo niższy rodnik fenyloalkilowy, ewentualnie podstawione co najmniej jednym atomem chloru, bromu lub fluoru, grupą nitrową lub cyjanową, niższym rodnikiem alkilowym, niższym rodnikiem alkoksylowym lub niższym rodnikiem chlorowcoalkilowym.



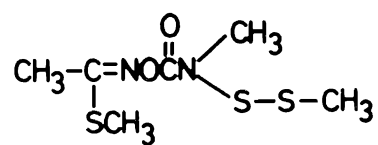
WZÓR 1



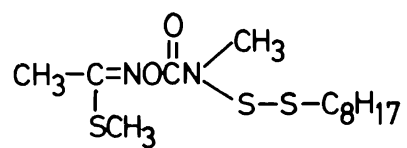
WZÓR 2



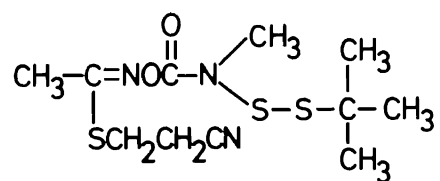
WZÓR 3



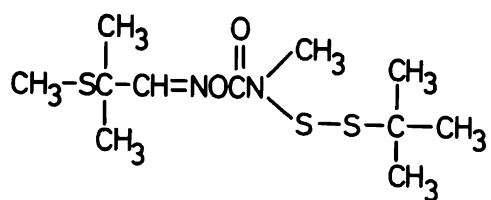
WZÓR 4



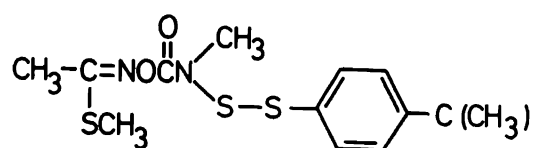
WZÓR 5



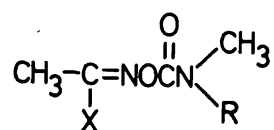
WZÓR 6



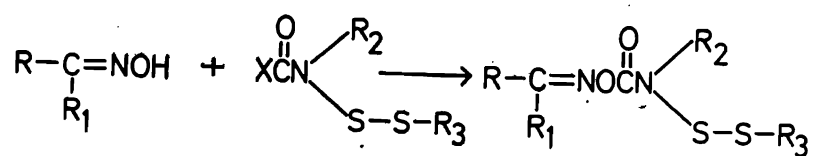
WZÓR 7



WZÓR 8



WZÓR 9



SCHEMAT