



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69520

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 451,9/20

Zgłoszono: 3.I.1969 (P 131 055)

Pierwszeństwo: 5.I.1968 Szwajcaria

MKP A01n 9/20

Opublikowano: 1.07.1974

Właściciel patentu: Ciba Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Środek do zwalczania szkodników

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników, zwłaszcza przedstawicieli rzędu Acarina (roztocze, kleszcze) a także chwastów w uprawach roślin użytkowych zawierających jako substancję biologicznie czynną nowe etery oksymów.

Są to związki o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza rodnik alifatyczny, cykloalifatyczny, aromatyczny albo aryloalifatyczny ewentualnie przedzielony atomem tlenu albo sześciocłonowy rodnik heterocykliczny, Y oznacza atom tlenu, grupę $-N-H-$ albo $-N-(CH_3)-$, n oznacza liczbę o wartości 0 do 1, X oznacza atom chlorowca, i w którym jeden z podstawników R_2 lub R_3 wybrany w sposób dowolny oznacza grupę $-NO_2$, a drugi oznacza grupę NO_2 lub lub inną grupę elektroujemną taką jak grupa $-CHO$, ewentualnie przekształcona w grupę acetalową, albo grupa $-COOH$, $-COOR'$, $-CO-R'$, $-CON(A_1)(A_2)$, $-SO_2H$, $-SO_3H$, $-SO_2R'$, $-SO_2-OR'$, $-SO_2N(A_1)(A_2)$, $-CF_3$, albo R_3 oznacza grupę alkilową o liczbie atomów węgla od 1—6, R_4 i R_5 oznaczają atom wodoru lub chlorowca albo niższą grupę alkilową, niższą grupę alkoksylową, grupę $COOR'$, $COOH$, $-N(A_1)(A_2)$ albo $-CON(A_1)(A_2)$; przy czym w podanych wyżej wzorach R' oznacza niższą grupę alkilową; A_1 i A_2 oznaczają niezależnie od siebie, atom wodoru albo niższą grupę alkilową.

Szczególne znaczenie mają takie związki o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy albo chlorowcoalkilowy, albo rodnik aryloalifatyczny, szczególnie rodnik benzylowy, fenyloetylowy, fenyloizopro-

2

pylowy, fenylopropylowy albo cynamylowy, z ewentualnie podstawionym pierścieniem aromatycznym, albo rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, grupę $-NO_2$, $-CF_3$, niższą grupę alkilową, alkoksylową albo tioalkilową, albo, w przypadku, kiedy $n = O$, rodnik fenoksyalkilenowy ewentualnie podstawiony, szczególnie rodnik 2,4-dwuchlorofenoksy- i 2-metylo-4-chlorofenoksymetylenowy albo propylenowy, i w którym X oznacza atom fluoru, chloru, bromu j lub jodu; R_2 oznacza grupę NO_2 ; R_3 oznacza grupę $-NO_2$, $-CHO$, $-COOH$, $-COOR'$, $-SO_3H$ albo $-SO_2N(A_1)(A_2)$, a Y, n, R_4 , R_5 , R' , A_1 i A_2 mają takie samo znaczenie, jak poprzednio.

Substancje wyjściowe o wzorze ogólnym 2, które konieczne są do otrzymania związków o wzorze ogólnym 1, otrzymuje się na przykład poddając reakcji 3,5-dwuchlorowco-4-hydroksybenzaldoksym z odpowiednio podstawionym chlorobenzenem o wzorze ogólnym 3 w roztworze alkalicznym.

Przeprowadzając związki o wzorze ogólnym 2 w ester o wzorze ogólnym 1, w celu nie dopuszczenia do zbyt gwałtownej reakcji, stosuje się znane metody estryfikacji do przekształcenia grupy fenolowej. Łagodne warunki przebiegu reakcji zapewnia się stosując najlepiej jako substancje wyjściowe fenolan i odpowiedni chlorowiec kwasu karboksylowego. Estryfikację grupy fenolowej przeprowadza się także za pomocą kwasów karboksylowych lub ich bezwodników, estrów, laktonów, albo ketenów.

W celu przeprowadzenia substancji wyjściowej o wzorze ogólnym 2 w odpowiedni węglan, na wolną grupę fenolową, korzystniej jednak na fenolan, działa się odpowiednim estrem kwasu chlorowcomrówkowego $R_1-O-CO-X$, zachowując łagodne warunki przebiegu reakcji (X oznacza atom chlorowca, szczególnie atom chloru).

W celu przeprowadzenia substancji wyjściowej o wzorze ogólnym 2 w odpowiedni karbaminian, działa się na grupę fenolową izocyjanianami o wzorze ogólnym R_1-NCO albo związkami, z których izocyjaniany przejściowo powstają, albo także chlorkami kwasów karbaminowych o wzorze ogólnym $R_1-NH-COCl$ lub $R_1-N(CH_3)-COCl$ według znanych sposobów.

Działając na grupę $-OH$ fosgenem można także otrzymać odpowiedni węglan chlorofenolowy i poddać go następnie reakcji z aminą o wzorze ogólnym R_1-NH_2 lub $R_1-NH-CH_3$, gdzie R_1 ma takie samo znaczenie, jak we wzorze ogólnym 1. Jako rozpuszczalniki stosuje się acetonitryl, eter, dioksan, dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek i inne.

Rezultaty wstępnych badań nad selektywnością herbicydową wszystkich związków o wzorze ogólnym 1 przeprowadzonych w uprawach zbożowych, kukurydzy i ryżu oraz w uprawach roślin strączkowych (groch, fasola, soja, koniczyna, lucerna) w zabiegach powschodowych, przy czym związki te stosowano w różnych ilościach wykazały, że szczególnie dużą aktywność wykazują związki o wzorze ogólnym 4, w którym R_1 i X mają takie samo znaczenie, jak we wzorze ogólnym 1, a Ar oznacza podstawione grupy fenylowe o wzorach 5—15.

Szereg związków o wzorze ogólnym 1 wykazuje szczególną aktywność akarycydową przeciwko wszystkim rodzajom przedstawicieli rzędu acarina takich jak roztocze, kleszcze, przędziorki. Szczególnie cenne jest stwierdzenie, że stosowane ilości tych związków można tak dobrać, aby nie wykazywały one fitotoksyczności wobec dowolnego gatunku rośliny.

Typowymi przedstawicielami takich substancji są związki o wzorze ogólnym 4, w którym Ar oznacza grupę o wzorze ogólnym 12. We wzorze tym „Alkil” oznacza niższy rodnik alkilowy ewentualnie rozgałęziony zawierający najwyżej 4 atomy węgla.

Węglany, karbaminiany i estry nowych eterów oksymów stosuje się same lub w mieszaninie z innymi pestycydami albo substancjami o biologicznym działaniu synergetycznym lub inhibitującym albo ze stałymi nośnikami, rozpuszczalnikami, rozcieńczalnikami, środkami zagęszczającymi, dyspergującymi, zwilżającymi lub przyczepnymi albo ewentualnie z dodatkiem nawozów.

Stosowanie nowych substancji jako pestycydów przeprowadza się w różny sposób, właściwy dla obecnego stanu techniki stosowania i niektóre z tych sposobów stosowania opisano np. w opisie patentowym St. Zjednoczonych Ameryki nr 3 329 702 lub w opisie patentowym brytyjskim nr 1 047 644 albo w opisie patentowym szwajcarskim nr 424 359.

W wielu przypadkach korzystne jest stosowanie granulatów, zwłaszcza kiedy należy zapewnić równomierne działanie pestycydu przez dłuższy czas. Preparaty takie otrzymuje się na przykład przez rozpuszczenie substancji biologicznie czynnej w rozpuszczalniku or-

ganicznym, absorpcję tego roztworu w granulatkach minerału takiego jak atapulgit lub SiO_2 i następnie odparowanie rozpuszczalnika.

Pestycydy mogą być również наносzone na chronione obiekty w postaci rozdrobnionej (opryskiwanie, opylanie) z samolotów. Różne formy użytkowe środka według wynalazku mogą zawierać znane środki pomocnicze, które ułatwiają ich równomierne naniesienie w postaci rozdrobnionej, polepszają przyczepność, odporność na zmywanie i ewentualnie zwiększają możliwość przenikania do chronionych obiektów, takie jak kwasy tłuszczowe, żywice, środki zwilżające, klej, kazeinę, albo alginiany.

Przy zwalczaniu pasożytów zewnętrznych u bydła, owiec, kóz i innych zwierząt użytecznych stosuje się korzystnie kąpiele zawierające substancję biologicznie czynną w postaci roztworu, emulsji lub zawiesiny.

Substancja czynna środka według wynalazku może być również stosowana w mieszaninie z innymi substancjami o działaniu chwastobójczym takimi jak N-fenyl-N', N'-dwumetylomocznik, N-p-chlorofenyl-N,N'-dwumetylomocznik, N-3,4-dwuchlorofenyl-N, N'-dwumetylomocznik, N-3,4-dwuchlorofenyl-N'-metoksy-N'-metylomocznik, N-4-bromo-3-chlorofenyl-N'-metoksy-N'-metylomocznik, kwas trójchlorooctowy, 2,6-dwuchlorobenzenonitryl, kwas 2,3,6-trójchlorobenzoowy, 2,4-D, 2,4,5-T, MCPB, MCPB, izopropylizocyjanian fenylu, izopropyl-3-chloroizocyjanian fenylu, 4'-chloro-butyno-2-ylo-1-ester kwasu N-3-chlorofenylkarbaminowego, kwasu 2,3,6-trójchlorofenyl-octowy i jego sole, 2-chloro-dwualliloacetamid, 2-chloro-4,6-bis-etyloamino-s-triazyna, 2-metoksy-4,6-bis-etyloamino-s-triazyna, 2-azydek 4-metylotio-6-izopropylaminotriazyny, monometyloarsenian dwusodowy, różne arseniny, metaboran sodowy, chloran sodowy, kwas sulfaminowy.

Części podane w przykładach oznaczają części wagowe, a temperaturę podano w nich w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Otrzymywanie związku o wzorze 16. 120 części eteru 3,5-dwubromo-4-hydroksybenzaldoksymo-0-2',4'-dwunitrofenylowego zawieszają się, przy mieszaniu, w 800 częściach objętościowych octanu etylu i poddaje reakcji z 41 częściami 4-chlorofenylizocyjanianu w 200 częściach objętościowych octanu etylu w temperaturze 50°. Przez dodanie 0,1 części trójetyloendwuaminy wywołuje się słabo egzotermiczną reakcję. Po czterech godzinach utrzymywania mieszaniny reakcyjnej w temperaturze otoczenia sącza się ją, ekstrahuje gorącym acetonitrylem i sącza ponownie.

Produkt końcowy wykazuje temperaturę topnienia 194—195° (z rozkładem).

W ten sposób otrzymuje się również następujące związki o wzorze ogólnym 17.

Związek nr	R_1	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
1	CH_3-	200–201
2	C_2H_5-	197–199
3	nC_3H_7-	193–194
4	$izo-C_3H_5-$	194–197
5	$Cl-CH_2-CH_2-$	190–192

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
6	wzór 18	193–194
7	wzór 19	186–187
8	wzór 20	187–190
9	wzór 21	160–163
10	wzór 22	178–179
11	wzór 23	195–196,5
12	wzór 24	166–168
13	wzór 25	169–170
14	wzór 26	190–191,5
15	wzór 27	194–196
16	wzór 28	192–193
17	wzór 29	186–188
18	wzór 30	170–175
19	wzór 31	169–171
20	wzór 32	176–178
21	wzór 33	192–194
22	wzór 34	164–168
23	wzór 35	
24	wzór 36	
25	wzór 37	
26	wzór 38	

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 39.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
27	CH ₃ –	205–206
28	C ₂ H ₅ –	198–199
29	n–C ₃ H ₇ –	196–197
30	izo–C ₃ H ₇ –	193–196
31	n–C ₄ H ₉ –	186–187
32	ClCH ₂ –CH ₂ –	195–196
33	wzór 18	180–182
34	wzór 40	176–177
35	wzór 22	185–186,5
36	wzór 23	194–195
37	wzór 24	171–173
38	wzór 25	179–181
39	wzór 26	177–179
40	wzór 27	182–183
41	wzór 28	197–199
42	wzór 29	202–203
43	wzór 30	177–178
44	wzór 41	179–181
45	wzór 42	186–188
46	wzór 21	173–175
n 47	wzór 31	174–176
48	wzór 43	175–179
49	wzór 19	187–188

W podobny sposób otrzymuje się związek nr 50 o wzorze 44 w wyniku reakcji pomiędzy solą sodową eteru 3,5-dwubromo-4-hydroksybenzaldoksyno-0-2'-4'-dwunitrofenylowego z chlorkiem dwumetylokarbamylu. Temperatura topnienia tego związku wynosi 158–160°C (z rozkładem).

W podobny sposób, jak opisano przy otrzymywaniu związku nr 36, otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 45.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
51	CH ₃ –	207–208
52	C ₂ H ₅ –	202–204
53	n–C ₃ H ₇ –	199–200
54	Cl–CH ₂ –CH ₂ –	206–207
55	wzór 18	207–208
56	wzór 22	197–199
57	wzór 23	206–207
58	wzór 25	197–199
59	wzór 26	178–180
60	wzór 27	197–198
61	wzór 28	203–204
62	wzór 29	197–199
63	wzór 30	184–186
64	wzór 31	192–193
65	wzór 32	188–190
66	wzór 41	178–181
67	wzór 19	193–195

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 46.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
68	CH ₃ –	198–199
69	C ₂ H ₅ –	180–181
70	wzór 23	179–180
71	wzór 26	182–184
72	wzór 22	175–176
73	wzór 28	176–177
74	wzór 19	180–181

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
75	wzór 47	124–126
76	wzór 48	173–174

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 49

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
77	CH ₃	185–188
78	ClCH ₂ –CH ₂ –	180–182
79	wzór 18	174–177
80	wzór 23	173–175
81	wzór 28	163–165

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (w rozkładzie)
82	wzór 27	182–184
83	wzór 26	176–178

jak również związek nr 84 o wzorze 49, w którym R₁ oznacza grupę o wzorze 22, topniejący w temperaturze 171–173°C oraz związek nr 85 odpowiadający związkowi o wzorze ogólnym 49, w którym R₁ oznacza grupę o wzorze 19, charakteryzujący się temperaturą topnienia 164–166°C.

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 50.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
86	CH ₃ –	209–210
87	ClCH ₂ CH ₂ –	206–207
88	wzór 18	187–189
89	wzór 26	186–188
90	wzór 27	191–193
91	wzór 28	187–189

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 51.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
92	CH ₃ –	180–181
93	wzór 26	171–173
94	wzór 28	177–178

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 52.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
95	CH ₃	187–188
96	wzór 28	173–174

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 53.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
97	CH ₃ –	182–183
98	Cl–CH ₂ –CH ₂ –	170–172
99	wzór 23	161–162
100	wzór 28	173–174
101	wzór 26	162–163

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 54.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
102	CH ₃	192–193
103	wzór 18	180–182
104	wzór 23	183–184
105	wzór 28	179–181

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 55.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
106	Cl–CH ₂ –CH ₂ –	189–190
107	C ₆ H ₅ –	184–185
108	wzór 22	183–184
109	wzór 23	188–190
110	wzór 25	177–178
111	wzór 26	163–164
112	wzór 28	179–180

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 56.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
113	CH ₃ –	165–167
114	wzór 23	167–169
115	wzór 28	165–166
116	wzór 26	168–170
117	wzór 19	174–175

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 57.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
118	CH ₃ –	181–182
119	Cl–CH ₂ –CH ₂ –	148–149,5
120	wzór 22	165–166
121	wzór 23	178–179
122	wzór 28	161–163
123	wzór 19	165–167
124	wzór 26	145–146
125	wzór 27	175–176

Przykład II. Otrzymywanie związku nr 126 o wzorze 58. 79 części eteru 3,5-dwubromo-4-hydroksybenzaldoksymo-0,2', 4'-dwunitrofenylowego ogrzewa się do wrzenia w 200 częściach bezwodnika kwasu octowego w ciągu 4 godzin, następnie miesza się w ciągu

6 godzin w temperaturze otoczenia, sączy, dwukrotnie ekstrahuje na gorąco eterem naftowym o temperaturze wrzenia 50–70° i ponownie sączy.

Temperatura topnienia końcowego produktu wynosi 200–201° (z rozkładem).

Przykład III. Otrzymywanie związku nr 127 o wzorze 59. Do 140 części chlorku kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego w 200 częściach objętościowych acetonitrylu dodaje się 49 części soli sodowej eteru 3,5-bromo-4-hydroksybenzaldoksymo-0-2', 4'-dwunitrofenyloвого i ogrzewa w temperaturze 90° w ciągu 2 godzin. Po rozcieńczeniu mieszaniny reakcyjnej 400 częściami objętościowymi eteru naftowego o temperaturze wrzenia 50–70° sączy się, ekstrahuje na gorąco wodą i ponownie sączy.

Temperatura topnienia produktu końcowego wynosi 177–179° (z rozkładem). W ten sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze ogólnym 60.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
128	Cl-CH ₂ -	184–186
129	C ₆ H ₅ -	174–176
130	wzór 23	180–182
131	wzór 61	165–167
132	wzór 62	171–173

Przykład IV. Otrzymywanie związku nr 133 o wzorze 63. Do 200 części estru metylowego kwasu chloromrówkowego w 200 częściach objętościowych acetonitrylu dodaje się 68 części soli sodowej eteru 3,5-dwubromo-4-hydroksybenzaldoksymo-0-2', 4'-dwunitrofenyloвого i ogrzewa się w temperaturze 90° w ciągu dwóch godzin, następnie miesza się w ciągu 10 godzin w temperaturze otoczenia, dodaje 300 części objętościowych eteru naftowego o temperaturze wrzenia 50–70° i sączy. Po wyekstrahowaniu na gorąco wodą, sączy się ponownie.

Temperatura topnienia produktu końcowego 189–190° (z rozkładem).

W podobny sposób otrzymuje się następujące związki o wzorze 64.

Związek nr	R ₁	Temperatura topnienia °C (z rozkładem)
133	CH ₃ -	189–190
134	izopropyl-	186–187
135	n-butylo-	168–170
136	C ₆ H ₅ -	172–173

Preparaty pestycydowe otrzymuje się na przykład w następujący sposób.

Przykład V. Proszek do opylania. Równe części substancji czynnej i wytrąconego kwasu krzemowego miele się do uzyskania produktu o dużym stopniu roz-

drobnienia. Następnie miesza się go z kaolinem albo talkiem w takiej ilości, aby otrzymać proszek do opylania zawierający od 1–6% substancji biologicznie czynnej.

Przykład VI. Proszek zawieszinowy. W celu otrzymania proszku zawieszinowego miesza się na przykład następujące składniki:

- 50 części nowej substancji biologicznie czynnej
- 20 części Hi-Sil (krzemionka o wysokich własnościach adsorpcyjnych)
- 25 części kaolinu
- 3,5 części produktu typu polioksyetyleno-p-III-rzęd. oktylofenolu
- 1,5 części soli sodowej kwasu 1-benzylo-2-stearylo-benzimidazolo-6,3'-dwusulfonowego

i miele do uzyskania produktu o wysokim stopniu rozdrobnienia.

Przykład VII. Koncentrat emulgujący. W celu otrzymania koncentratu emulgującego miesza się następujące składniki:

- 20 części nowej substancji biologicznie czynnej
- 70 części ksylenu
- 10 części mieszaniny produktu typu polioksyetyleno-alkilofenolu i soli wapniowej kwasu dodecylbenzenosulfonowego.

Po rozcieńczeniu wodą do pożądanego stężenia otrzymuje się emulsję nadającą się do opryskiwania.

Przykład VIII. Selektywna aktywność herbicydowa. Związki o wzorze ogólnym 1 wykazują, przy traktowaniu powschodowym, dobre działanie przeciwko roślinom dwuliściennym.

Poletka doświadczalna potraktowano nowymi substancjami biologicznie czynnymi po 12 dniach od zasiań, kiedy na roślinach rozwinęły się jeden lub dwa nowe liście. Substancje biologicznie czynne stosowano w ilości 2,1 i 0,5 kg na hektar.

Rezultaty doświadczeń zamieszczono w trzech tablicach. Wynika z nich, że nowe związki nadają się do zwalczania roślin dwuliściennych w uprawach zbożowych. Prawie wszystkie związki stosowane w podanych ilościach nie niszczą pszenicy, jęczmienia, owsa i kukurydzy. Niektóre związki mogą być stosowane w uprawach soi i lnu. Związki 27, 33, 35, 38, 39, 40, 49, 72, 73, 113, 114, 116 i 118 nie uszkadzają roślin ryżu. Związki 89 i 91 wprawdzie powodują nieznaczne ich uszkodzenia, ale niszczą przy tym znany chwast *Panicum* występujący w uprawach ryżowych.

Uzyskane rezultaty charakteryzują wszystkie związki wymienione w przykładach I–IV.

W tablicach zastosowano następującą skalę ocen:

- 1 — 2 — brak uszkodzeń
- 3 — 4 — drobne uszkodzenia
- 5 — 7 — ciężkie uszkodzenia
- 8 — 9 — obumarcie roślin.

Tablica 1

Gatunek rośliny	Związek nr 27	Związek nr 33	Związek nr 35	Związek nr 36	Związek nr 37	Związek nr 38	Związek nr 39	Związek nr 41	Związek nr 47	Związek nr 49
Triticus	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Hordeum	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Zea	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Oryza	2	1	1	3	3	1	1	4	3	1
Sorghus	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
Panicum	3	1	1	3	1	1	1	2	1	1
Beta vulg.	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Calium	9	9	4	9	6	9	8	9	9	3
Galendula	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Alopecurus	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chrysanthemum	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Linum	5	2	1	4	2	3	3	2	4	2
Brassica	9	9	9	9	9	9	9	9	9	5
Ipomoea	4	3	5	8	6	4	3	6	5	2
Daucus	5	3	5	8	6	5	3	6	5	1
Soja	3	3	2	4	2	2	2	2	3	1

Stosowane ilości: 1 kg substancji biologicznie czynnej na ha

Tablica 2

Związek nr	1,0 kg substancji biologicznie czynnej na ha										0,5 kg substancji biologicznie czynnej na ha						
	Triticum	Hordeum	Avena	Zea	Oryza	Calendula	Chrysanthemum	Linum	Brassica	Stellaria	Soja	Calendula	Chrysanthemum	Linum	Brassica	Stellaria	Soja
70	1	1	1	1	3	9	9	9	9	8	4	9	9	5	9	7	4
73	1	1	1	1	2	9	9	5	9	9	5	9	9	4	9	7	3
72	1	1	1	1	2	9	9	9	9	9	5	9	9	4	9	7	4
113	3	1	1	1	1	9	9	4	9	9	4	9	9	3	9	9	3
114	1	1	1	1	1	9	9	3	9	9	3	9	9	3	9	9	3
116	3	1	3	1	1	9	9	3	9	9	3	9	9	3	9	9	3
118	1	1	1	1	1	9	9	5	9	9	4	9	9	3	9	9	3
119	1	1	1	1	3	9	9	8	9	9	3	9	9	5	9	9	3
120	1	1	1	1	3	9	9	4	9	9	3	9	9	4	9	9	2
121	1	1	1	1	3	9	9	7	9	9	3	9	5	6	9	8	2
122	1	1	1	1	3	9	9	5	9	9	4	9	9	4	9	9	3
123	1	4	1	1	3	9	9	4	7	9	4	9	9	4	7	9	3
124	1	1	1	1	3	9	9	6	9	9	5	9	9	4	6	9	4
125	1	1	1	1	3	9	9	4	9	9	4	9	9	4	9	9	3

Tablica 3

Związek nr	2 kg substancji biologicznie czynnej na ha											1 kg substancji biologicznie czynnej na ha										
	Triticum	Hordeum	Avena	Zea	Oryza	Soja	Calium	Calendula	Chrysanthemum	Linum	Brassica	Triticum	Hordeum	Avena	Zea	Oryza	Soja	Galium	Calendula	Chrysanthemum	Linum	Brassica
91	1	1	2	3	3	3	—	9	9	9	9	1	1	1	2	3	2	—	9	9	9	9
88	1	1	1	1	4	3	9	9	9	9	9	1	1	1	1	4	2	9	9	9	9	9
86	1	1	1	1	4	2	9	9	9	9	9	1	1	1	1	3	2	6	9	9	9	9
87	1	1	1	1	4	3	9	9	9	9	9	1	1	1	1	4	2	3	9	9	8	9
89	2	1	2	1	3	3	9	9	9	9	9	1	1	2	1	3	3	9	9	9	9	9
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	1	3	9	9	9	6	9
104	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	3	3	8	6	9	4	9
63	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	2	3	7	7	9	7	9
64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	2	1	4	4	6	9	9	9	9
102	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	4	4	9	9	9	9	9
103	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	3	3	5	6	8	5	9
105	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	5	2	9	9	9	9	9
65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	4	3	6	9	9	7	9
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	4	3	5	9	7	5	9

Przykład IX. W celu zbadania aktywności akaricydowej nowych związków rośliny fasoli w stadium dwulistnym zakażono przedziorkami, na 12 godzin przed zabiegiem, stykając je z liśćmi zaatakowanymi przez szkodniki. Po 12 godzinach na roślinach doświadczalnych pojawiły się szkodniki we wszystkich stadiach rozwojowych.

Substancją nr 75 w postaci emulsji opryskano rośliny przy pomocy opryskiwacza drobnokroplistego tak, aby powierzchnia liści została równomiernie warstwą oprysku. Po 7 dniach ustalono śmiertelność, którą wyrażono w procentach.

Uzyskano następujące rezultaty dla dwóch gatunków przedziorków po 2 i 7 dniach.

a) Tetranychus urticae

Stężenie (ppm)	Osobniki dorosłe		Larwy		Jaja po 7 dniach
	po 2 dniach	po 7 dniach	po 2 dniach	po 7 dniach	
800	100%	80%	100%	80%	60%
400	80%	80%	80%	80%	60%
200	60%	0%	60%	60%	0%
100	0%		0%	0%	

b) Tetranychus telarius

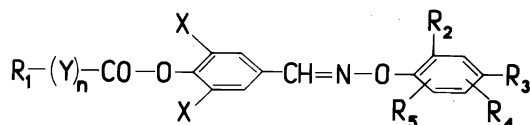
Stężenie (ppm)	Osobniki dorosłe		Larwy		Jaja po 7 dniach
	po 2 dniach	po 7 dniach	po 2 dniach	po 7 dniach	
800	100%	80%	100%	80%	60%
400	80%	80%	100%	80%	60%
200	60%	60%	80%	60%	60%
100	0%	0%	0%	0%	0%

Zastrzeżenia patentowe

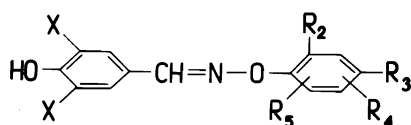
Środek do zwalczania szkodników, zwłaszcza przedstawicieli rzędu Acarina (roztocze, kleszcze, przedziorki) i chwastów w uprawach roślin użytkowych, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję biologicznie czynną związki o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ oznacza rodnik alifatyczny, cykloalifatyczny, aromatyczny albo aryloalifatyczny ewentualnie przedzielony atomem tlenu albo sześcioczłonowy rodnik heterocykliczny, Y oznacza atom tlenu lub grupę —NH— albo grupę —N(CH₃)—, n oznacza liczbę o wartości 0 lub 1, X oznacza atom chlorowca i w którym jeden z pod-

15

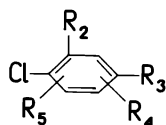
stawników R_2 lub R_3 oznacza grupę $-\text{NO}_2$, a drugi z nich oznacza grupę $-\text{NO}_2$ lub inną grupę elektroujemną jak grupa $-\text{CHO}$, ewentualnie przekształcona w grupę acetalową, albo grupa $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}'$, $-\text{CO}-\text{R}'$, $-\text{CON}(\text{A}_1)(\text{A}_2)$, $-\text{SO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{R}'$, $-\text{SO}_2\text{OR}'$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{A}_1)(\text{A}_2)$, $-\text{CF}_3$ albo w którym R_3 oznacza grupę alkilową o 1–6 atomach węgla, R_4 i R_5 oznaczają atom wodoru lub chlorowca albo niższą grupę alkilową, niższą grupę alkoksylową, grupę



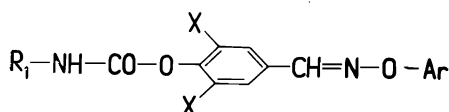
Wzór 1



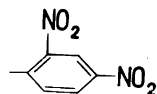
Wzór 2



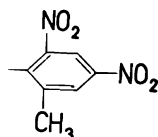
Wzór 3



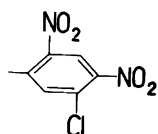
Wzór 4



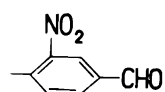
Wzór 5



Wzór 6



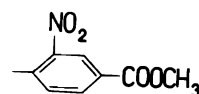
Wzór 7



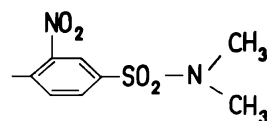
Wzór 8

16

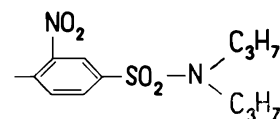
$-\text{COOR}'$, $-\text{COOH}$, $-\text{N}(\text{A}_1)(\text{A}_2)$, albo $\text{CON}(\text{A}_1)(\text{A}_2)$, przy czym w podanych wyżej wzorach R' oznacza niższą grupę alkilową, zaś A_1 i A_2 oznaczają niezależnie od siebie, atom wodoru albo niższy rodnik alkilowy oraz odpowiedni nośnik i ewentualnie co najmniej jeden z następujących środków pomocniczych jak nośnik, rozpuszczalnik, rozcieńczalnik, środek zagęszczający, zwilżający, zwiększający przyczepność, emulgator, dyspergator jak również inny znany pestycyd.



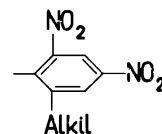
Wzór 9



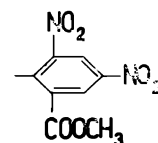
Wzór 10



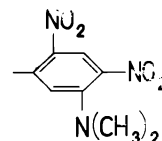
Wzór 11



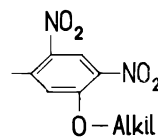
Wzór 12



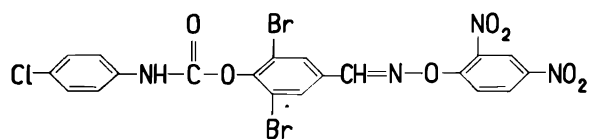
Wzór 13



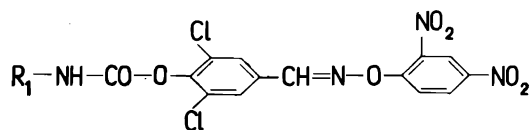
Wzór 14



Wzór 15



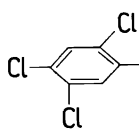
Wzór 16



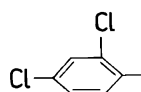
Wzór 17



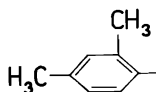
Wzór 18



Wzór 19



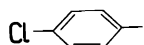
Wzór 20



Wzór 21



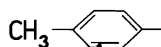
Wzór 22



Wzór 23



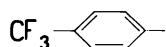
Wzór 24



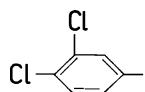
Wzór 25



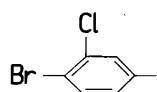
Wzór 26



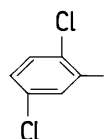
Wzór 27



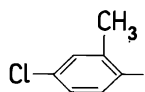
Wzór 28



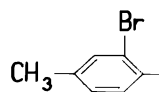
Wzór 29



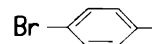
Wzór 30



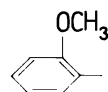
Wzór 31



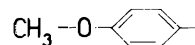
Wzór 32



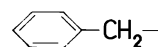
Wzór 33



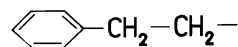
Wzór 34



Wzór 35



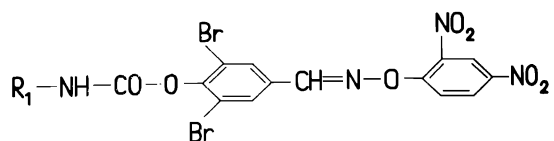
Wzór 36



Wzór 37



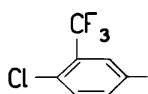
Wzór 38



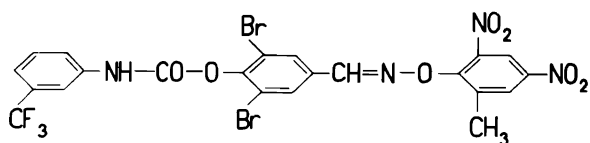
Wzór 39



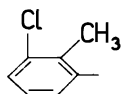
Wzór 40



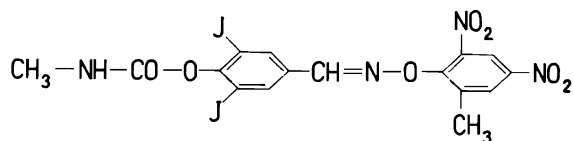
Wzór 41



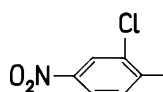
Wzór 47



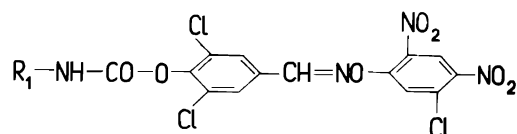
Wzór 42



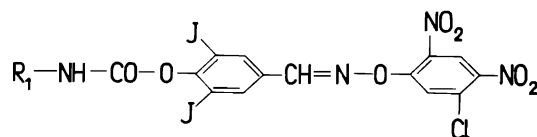
Wzór 48



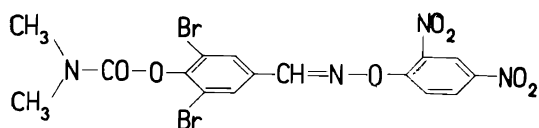
Wzór 43



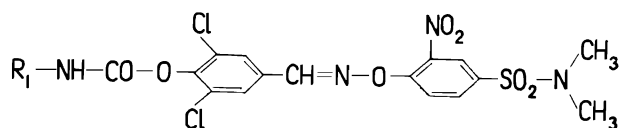
Wzór 49



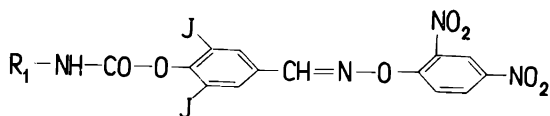
Wzór 50



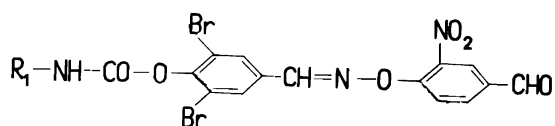
Wzór 44



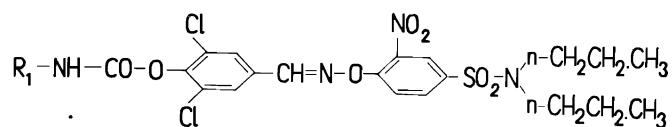
Wzór 51



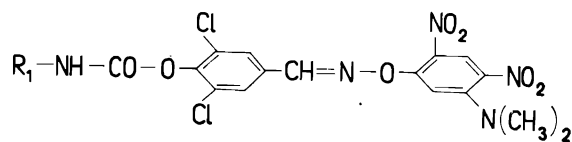
Wzór 45



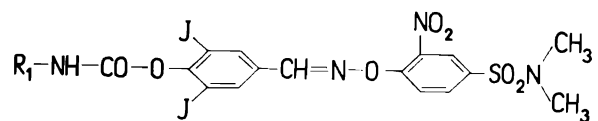
Wzór 46



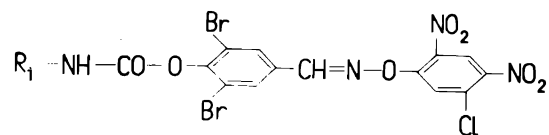
Wzór 52



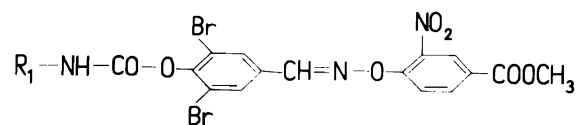
Wzór 53



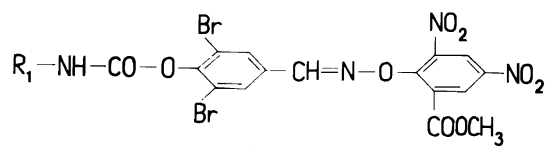
Wzór 54



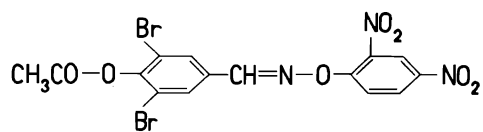
Wzór 55



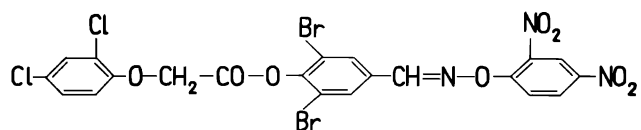
Wzór 56



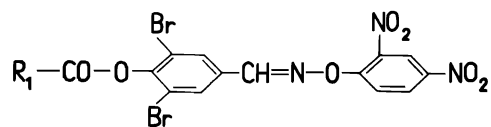
Wzór 57



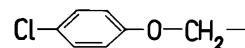
Wzór 58



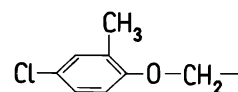
Wzór 59



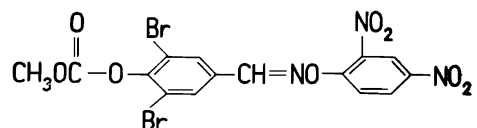
Wzór 60



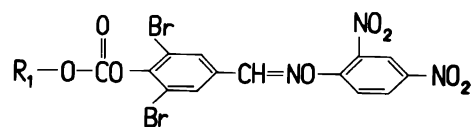
Wzór 61



Wzór 62



Wzór 63



Wzór 64