



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 06 14 (P. 248203)

Pierwszeństwo: 83 06 16 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 85 03 26

Opis patentowy opublikowano: **1987 06 30**

Int. Cl.⁴

A01N 43/40
A01N 37/34
A01N 43/10
C07C 149/415
C07D 333/24

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Schering Aktiengesellschaft, Bergkamen (Republika Federalna Niemiec)

**Środek do zwalczania organizmów szkodliwych
i sposób wytwarzania nitryli kwasu α -alkilotiocynamonowego**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania organizmów szkodliwych, zwłaszcza do zwalczania owadów i nicieni oraz ich larw i jaj, zawierający substancję czynną oraz znane nośniki i/lub substancje pomocnicze, oraz sposób wytwarzania nitryli kwasu α -alkilotiocynamonowego.

Nitryle kwasu 3-alkilotiocynamonowego o działaniu chwastobójczym są już znane z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki US-PS nr 3828091. Do zwalczania organizmów szkodliwych związki te nie są odpowiednie.

Celem wynalazku jest opracowanie środka, który umożliwiałby zwalczanie organizmów szkodliwych.

Osiąga się ten cel za pomocą środka, który według wynalazku zawiera jako substancję czynną co najmniej jeden nitryl kwasu α -alkilotiocynamonowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza aromatyczny rodnik węglowodorowy ewentualnie jedno- lub wielokrotnie, jednakowo lub różnie podstawiony chlorowcem, grupą alkilową o 1—4 atomach węgla, grupą alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupą alkilotiocynamonową o 1—4 atomach węgla lub grupą trójfluorometylową, a R₁ oznacza prostolaneuchowy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę cyjanoetylową.

Środki według wynalazku korzystnie nadają się do zwalczania żerujących na roślinach populacji szkodników z rzędów owadów: Lepidoptera i Coleoptera. Swoje oddziaływania środki te rozwija-

2

ją przy tym szczególnie na świeżo złożonych jajach lub złożach jaj.

To nadzwyczaj silne działanie nicieniobójcze omawianych nowych środków obejmuje też działanie larwobójcze i jajobójcze w przypadku mątwików korzeniowych oraz efekty zahamowania wyklucia się w przypadku torbielotwórczych nicieni korzeniowych (gatunki Meloidogyne i Heterodera), w których to działaniach nowe środki według wyników in vitro przewyższają nawet znane i w praktyce stosowane preparaty o takim samym kierunku działania.

Szczególnie korzystne jest to, że środki według wynalazku można stosować do powstrzymywania tworzenia się odporności u populacji organizmów szkodliwych i do nowoczesnych metod zwalczania.

Dawki zależą od gatunku zwalczanego szkodnika i wynoszą na ogół 0,5—20 kg/ha.

Pośród omawianych substancji wyróżniają się pod względem silnego działania np. związki o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę fenylo- 2-fluorofenylo- 3-fluorofenylo- 4-fluorofenylo- 2-chlorofenylo- 3-chlorofenylo- 4-chlorofenylo- 2-bromofenylo- 3-bromofenylo- 4-bromofenylo- 2-jodofenylo- 3-jodofenylo- 4-jodofenylo- 2,4-dwufluorofenylo- 2,6-dwufluorofenylo- pięciofluorofenylo- 2,4-dwuchlorofenylo- 3,4-dwuchlorofenylo- 2-chloro-6-fluorofenylo- 2-metylofenylo- 3-metylofenylo- 4-metylofenylo- 2-metoksyfenylo-

wą, 3-metoksyfenylową, 4-metoksyfenylową, 2-metylotiofenylową, 4-metylotiofenylową, 3-trójkfluorometylową, 4-trójkfluorometylową, 2-pirydylową, 3-pirydylową, 4-pirydylową, 2-tienylową, 3-tienylową lub 1-naftylową, a R_1 oznacza rodnik metylowy, etylowy, propylowy, butylowy lub grupę cyanoetylową.

Bardzo silne działanie owadobójcze i jajobójcze wykazują np. następujące związki: nityryl kwasu α -metylotiocynamonowego i nityryl kwasu α -metylotiocynamonowego i nityryl kwasu α -metylotio-2-fluorocynamonowego.

Szczególnie skutecznymi związkami nicienobójczymi są np: nityryl kwasu α -metylotio-4-chlorocynamonowego, nityryl kwasu α -metylotio-4-bromocynamonowego i nityryl kwasu α -metylotio-4-cynamonowego.

Związki stosowane w środku według wynalazku można wprowadzać pojedynczo, we wzajemnej mieszaninie lub w mieszaninie z innymi substancjami czynnymi. Zależnie od zamierzonego celu można ewentualnie dodawać inne środki ochrony roślin lub szkodnikobójcze.

Jeżeli dąży się do rozszerzenia zakresu działania, to można również dodawać inne środki biobójcze. Poza tym można także stosować środki nie fitotoksyczne, które ze środkami biobójczymi dają w wyniku synergiczne podwyższenie działania, takie jak m.in. zwilżacze, emulgatory, rozpuszczalniki i dodatki oleiste.

Jako składniki mieszaniny można nadto stosować fosfolipidy, np. ze zbioru fosfatydylocholin, uwodornionych fosfatydylocholin, fosfatydyloetanoloaminy, N-acylofosfatydyloetanoloamin, fosfatydyloinozytu, fosfatydyloseryny, lizolecytyny i fosfatydylogliceryny.

Omawiane substancje czynne lub ich mieszaniny celowo stosuje się w postaci preparatów, takich jak proszki, środki do rozsiewania, granulaty, roztwory, emulsje lub zawiesiny, wobec dodatku ciekłych i/lub stałych nośników lub rozcieńczalników i ewentualnie zwilżaczy, środków polepszających przyczepność, emulgatorów i/lub dyspersatorów.

Odpowiednimi nośnikami ciekłymi są np. woda, alifatyczne i aromatyczne węglowodory, takie jak benzen, toluen, ksylen, cykloheksanon, izoforon, sulfotlenek dwumetylowy, nadto frakcje ropy naftowej i oleje roślinne.

Jako nośniki stałe nadają się ziemie mineralne, np. glinokrzemiany, żel krzemionkowy, talk, kaolin, attapulgit, wapień, krzemionka i produkty roślinne, np. mąki.

Do substancji powierzchniowo czynnych zaliczają się np.: ligninosulfonian wapniowy, eter polioksyetylenoalkilowofenylowy, kwasy naftalenosulfonowe i ich sole, kwasy fenolosulfonowe i ich sole, produkty kondensacji formaldehydu, siarczany, alkohole tłuszczowych oraz podstawione kwasy benzenosulfonowe i ich sole.

Jeżeli substancje czynne mają znaleźć zastosowanie do zaprawiania nasion, to można też wprowadzać domieszkę barwnika w celu nadania zaprawionym nasionom widocznego zabarwienia.

Zawartość jednej lub kilku substancji czynnych w rozmaitych preparatach może zmieniać się w szerokim zakresie. Środki według wynalazku zawierają np. około 10—90% wagowych substancji czynnej, około 90—10% wagowych ciekłego lub stałego nośnika oraz ewentualnie co najwyżej 20% wagowych substancji powierzchniowo czynnej.

Rozprowadzanie środka może następować na znanej drodze, np. za pomocą wody jako nośnika w ilościach brzezki opryskowej około 100—1000 litrów na 1 ha. Stosowanie środków w tak zwanym postępowaniu wysokostężeniowym („Low-Volume”) lub bardzo wysokostężeniowym („Ultra-Low-Volume”) jest również możliwe jak ich aplikowanie w postaci tak zwanych mikrogranulatów.

W celu sporządzania preparatów A—C stosuje się np. następujące składniki:

A. Proszek zwilżalny

- a) 40% wagowych substancji czynnej
- 25% wagowych minerałów ilastych
- 20% wagowych krzemionki
- 10% wagowych paku celulozowego
- 5% wagowych substancji powierzchniowo czynnej na podstawie mieszaniny soli wapniowej kwasu ligninosulfonowego z eterami glikolu polietylenowego i alkilofenolu;
- b) 25% wagowych substancji czynnej
- 60% wagowych kaolinu
- 10% wagowych krzemionki
- 5% wagowych substancji powierzchniowo czynnej na podstawie soli sodowej N-metylo-N-oleilotauryny i soli wapniowej kwasu ligninosulfonowego;
- c) 10% wagowych substancji czynnej
- 60% wagowych minerałów ilastych
- 15% wagowych krzemionki
- 10% wagowych paku celulozowego
- 5% wagowych substancji powierzchniowo czynnej na podstawie soli sodowej N-metylo-N-oleilotauryny i soli wapniowej kwasu ligninosulfonowego;

B. Pasta

- 45% wagowych substancji czynnej
- 5% wagowych glinokrzemianu sodowego
- 15% wagowych cetylowego eteru glikolu polietylenowego o 8 molach tlenu etylenu
- 2% wagowe oleju wrzecionowego
- 10% wagowych glikolu polietylenowego
- 23% wagowe wody;

C. Koncentrat emulsyjny

- 25% wagowych substancji czynnej
- 15% wagowych cykloheksanonu
- 55% wagowych ksylenu
- 5% wagowych mieszaniny nonylofenylopolioksyetylenu lub dodecylobenzenosulfonianu wapniowego.

Substancje czynne o ogólnym wzorze 1, w którym R i R_1 mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się sposobem, polegającym według wynalazku na tym, że aromatyczny aldehyd o ogólnym

wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, z alkiłtioacetonitrylem o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, wobec dodatku zasady i w obecności 1,4,7,10,13,16-heksaoksaoktadekanu o nazwie 18-crown-C jako katalizatora, ewentualnie rozpuszczone w rozpuszczalniku, poddaje się reakcji kondensacji, a żądany produkt reakcji wyodrębnia się na znanej drodze.

Na ogół z powodu podwójnego wiązania powstają izomery-Z,E. Izomery te można ewentualnie rozdzielać za pomocą tradycyjnych sposobów, takich jak destylacja frakcjonowana lub chromatografia kolumnowa. W środku według wynalazku można stosować zarówno mieszaniny izomerów-Z,E jak i poszczególne izomery-Z lub E.

Reakcję kondensacji aldehydu i alkiłtioacetonitrylu można prowadzić w obecności lub bez rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalnik nadają się na ogół substancje obojętne względem reagentów, takie jak alkohole, eter, acetonitryl, toluen i inne. Reakcja zachodzi na ogół w środowisku zasadowym, przy czym jako zasadę w małych ilościach dodaje się wodorotlenek metalu alkalicznego (około 0,1 równoważnika) oraz dodaje się katalityczne ilości 1,4,7,10,13,16-heksaoksaoktadekanu o nazwie 18-crown-6.

W środku według wynalazku stosowane nityle kwasu α-alkilotiocynomonowego są na ogół bezbarwnymi lub żółtawo zabarwionymi cieczami o estropodobnym zapachu. Łatwo rozpuszczają się one w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak benzyna, ksylen, cykloheksanon, aceton, chlorek metylenu, chloroform, etanol, acetonitryl i dwumetyloformamid. Ich rozpuszczalność w wodzie nie przewyższa 1%.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej wytwarzanie i właściwości substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład I. Mieszanina izomerów nitylu kwasu α-metylotio-2-fluorocynamonowego.

65,36 g (0,75 mola) metyloacetonitrylu rozpuszcza się w 750 ml czterowodorofuranu. Do całości dodaje się 5,6 g (0,1 mola) wodorotlenku potasowego i 0,3 g 1,4,7,10,13,16-heksaoksaoktadekanu o nazwie 18-crown-6. W temperaturze 10°C w ciągu 20 minut wkrapla się 93,08 g 2-fluorobenzaldehydu w 250 ml czterowodorofuranu, miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 10°C, po czym pozostawia w ciągu nocy. Roztwór sączy się, a pozostałość przemywa się czterowodorofuranem. Przesącz odparowuje się pod próżnią w wyparce obrotowej, a otrzymany jako pozostałość olej rozprowadza się w 1 litrze octanu etylowego i przepływa dwukrotnie porcjami po 500 ml rozcieńczonego roztworu chlorku sodowego. Warstwę octanową suszy się nad siarczanem magnezowym, a po odsączeniu odparowuje się pod próżnią w wyparce obrotowej. Pozostałość poddaje się destylacji pod próżnią wytworzoną za pomocą olejowej pompy próżniowej, otrzymując 105,1 g (72,5% wydajności teoretycznej) produktu o temperaturze wrzenia $t_w = 98-103^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 13-27 Pa i o współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,6155$.

Produkt występuje w postaci mieszaniny 60:40 izomerów E:Z.

Przykład II. Rozdzielanie izomerów-Z,E nitylu kwasu α-metylotio-2-fluorocynamonowego na nityl kwasu E-α-metylotio-2-fluorocynamonowego i nityl kwasu Z-α-metylotio-2-fluorocynamonowego.

W wyniku cieczowej preparatywnej chromatografii ciśnieniowej 210 mg nitylu kwasu Z,E-α-metylotio-2-fluorocynamonowego za pomocą układu izoktan:eter izopropylowy = 1000 ml:4 ml otrzymuje się: 115 mg nitylu kwasu E-α-metylotio-2-fluorocynamonowego o wzorze 4 i o widmie $^1\text{H-MRJ} : \text{SCH}_3 : 2,5 \text{ ppm(s)}; \text{H-3, H-4, H-5, H-C} : 6,9-7,5 \text{ ppm(m)}; \text{H-6} : 8,03 \text{ ppm(m)}$; oraz 84 mg nitylu kwasu Z-α-metylotio-2-fluorocynamonowego o wzorze 5 i o widmie $^1\text{H-MRJ} : \text{SCH}_3 : 2,57 \text{ ppm(s)}; \text{H-3, H-4, H-5, H} = 6,9-7,5 \text{ ppm(m)}; \text{H-6} : 7,78 \text{ ppm(m)}$.

Analogicznie do postępowania według przykładu I wytwarza się związki o wzorze 1 zestawione w podanej niżej tablicy 1.

Tablica 1

Przykład	Nazwa związku	Dane fizyczne
1	2	3
III	nityl kwasu α-etylotiocynamonowego, mieszanina izomerów	tw. 136— —42°C/53 Pa
IV	nityl kwasu α-etylotio-2-chlorocynamonowego, mieszanina izomerów	tw. 155— —57°C/133 Pa
V	nityl kwasu α-etylotio-4-chlorocynamonowego, mieszanina izomerów	tw. 130— —35°C/6,7 Pa
VI	nityl kwasu α-etylotio-2,4-dwuchlorocynamonowego, mieszanina izomerów	tw. 125— —30°C/6,7 Pa
VII	nityl kwasu α-etylotio-3,4-dwuchlorocynamonowego, mieszanina izomerów	tw. 142— —48°C/6,7 Pa
VIII	nityl kwasu 2-etylotio-3-(pirydynylo-2-)-akrylowego, mieszanina izomerów	tw. 145— —50°C/6,7 Pa
IX	nityl kwasu 3-etylotio-3-(2-tienylo)-akrylowego, mieszanina izomerów	tw. 118— —25°C/6,7 Pa
X	nityl kwasu α-etylotio-2-metylocynamonowego, mieszanina izomerów	tw. 115— —22°C/6,7 Pa

1	2	3
XI	nitryl kwasu α -etylo- tio-3-chlorocynamono- wego, mieszanina izo- merów	tw. 125— —30°C/6,7 Pa
XII	nitryl kwasu α -metylo- tiocynamonowego, mieszanina izomerów	tw. 130— —32°C/53 Pa
XIII	nitryl kwasu α -metylo- tio-3-chlorocynamono- wego, mieszanina izo- merów	tw. 128— —30°C/6,7 Pa
XIV	nitryl kwasu α -metylo- tio-2-metylocynamono- wego, mieszanina izo- merów	tw. 115— —19°C/6,7 Pa
XV	nitryl kwasu α -metylo- tio-4-cynamonowego, mieszanina izomerów	n_D^{20} : 1,6575
XVI	nitryl kwasu α -metylo- tio-2-chlorocynamono- wego, mieszanina izo- merów	n_D^{20} : 1,6401
XVII	nitryl kwasu α -metylo- tio-4-bromocynamono- wego, mieszanina izo- merów	n_D^{20} : 1,6780
XVIII	nitryl kwasu α -metylo- tio-2-metoksycymano- nowego, mieszanina izomerów	n_D^{20} : 1,6365
XIX	nitryl kwasu α -metylo- tio-4-fluorocynamono- wego, mieszanina izo- merów	n_D^{20} : 1,6165
XX	nitryl kwasu 2-metylo- tio-3-(1-naftylo)akrylo- wego, mieszanina izo- merów	n_D^{20} : 1,6950
XXI	nitryl kwasu 2-metylo- tio-3-(3-pirydylo)-akry- lowego, mieszanina izomerów	n_D^{20} : 1,6405
XXII	nitryl kwasu 2-metylo- tio-3-(2-pirydylo)-akry- lowego, mieszanina izomerów	n_D^{20} : 1,6240
XXIII	nitryl kwasu α -metylo- tio-2,4-dwuchlorocyna- monowego, mieszanina izomerów	tt.: 65—86°C
XXIV	nitryl kwasu α -metylo- tio-3-trójfluorometylo- cynamonowego, mie- szanina izomerów	n_D^{20} : 1,5575

1	2	3
XXV	nitryl kwasu 2-chloro- -6-fluoro- α -metylotiocy- namonowego	n_D^{20} : 1,6020
XXVI	nitryl kwasu α -metylo- tio-4-trójfluorometylo- cynamonowego, mie- szanina izomerów	n_D^{20} : 1,5655
XXVII	nitryl kwasu α -etylo- tio-2-fluorocynamono- wego, mieszanina izo- merów	n_D^{20} : 1,6020
XXVIII	nitryl kwasu α -metylo- tio-4-metylocynamono- wego, mieszanina izo- merów	n_D^{20} : 1,6345

Przykład XXIX. Jajobójcze działanie na
złoża jaj sówki bawełny egipskiej (*Spodoptera lit-*
toralis).

Związki stosowane w środku według wynalaz-
ku wprowadzano w postaci wodnej zawiesiny
o 0,1% stężeniu substancji czynnej. W tym prepa-
racie substancji czynnej aż do zupełnego zwilże-
nia zanurzano jednodniowe złoża jaj, które na
sączku uprzednio zostały złożone przez zapłodnio-
ne samice motyla, po czym potraktowane złoża
utrzymywano w celu oceny w ciągu 4 dni w zam-
kniętych płytkach Petri'ego. Kryterium dla oceny
działania było procentowe zmniejszenie ilości wy-
kuć w porównaniu z nietraktowanymi złożami jaj.
Otrzymane wyniki zestawiono w podanej niżej
tablicy 2.

Tablica 2

Nazwa związku	Stężenie substanc- ji czyn- nej w %	Ograni- czenie wyklu- wania się w %
1	2	3
nitryl kwasu α -etylotiocyna- monowego, mieszanina izo- merów	0,1	100
nitryl kwasu α -etylotio-2- -chlorocynamonowego, mie- szanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -etylotio-4- -chlorocynamonowego, mie- szanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -etylotio-2,4- dwuchlorocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -etylotio-3,4- dwuchlorocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100

1	2	3
nitryl kwasu 2-etylotio-3-(pirydylo-2)-akrylowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu 2-etylotio-3-(2-tienylo)-akrylowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -etylotio-2-metylocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -etylotio-3-chlorocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -metylotiocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -metylotio-3-chlorocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -metylotio-2-metylocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -metylotio-4-chlorocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -metylotio-2-chlorocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -metylotio-4-bromocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -metylotio-2-fluorocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -metylotio-2-metoksycynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	80
nitryl kwasu α -metylotio-4-fluorocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu 2-metylotio-3-(1-naftylo)akrylowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu 2-metylotio-3-(3-pirydylo)-akrylowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -metylotio-2,4-dwuchlorocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
nitryl kwasu α -metylotio-3-trójlfluorometylocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100

1	2	3
5 nitryl kwasu 2-chloro-6-fluoro- α -metylotiocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
10 nitryl kwasu α -metylotio-4-trójlfluorometylocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
15 nitryl kwasu α -etylotio-2-fluorocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100
20 nitryl kwasu E- α -metylotio-2-fluorocynamonowego	0,1	100
nitryl kwasu 2- α -metylotio-2-fluorocynamonowego	0,1	100
nitryl kwasu α -metylotio-4-metylocynamonowego, mieszanina izomerów	0,1	100

25 Przykład XXX. Jajobójcze działanie na złoża jaj sówki bawełny egipskiej (*Spodoptera litoralis*).

Związki stosowane w środku według wynalazku oraz substancje porównawcze wprowadzono w postaci wodnej zawiesiny lub emulsji o żądanym stężeniu. W tych preparatach substancji czynnych aż do zupełnego zwilżenia zanurzano jednodniowe złoża jaj, które na sączku uprzednio zostały złożone przez zapłodnione samice motyla, po czym 35 potraktowane złoża utrzymywano w celu oceny w ciągu 4 dni w zamkniętych płytkach Petri'ego. Kryterium dla oceny działania było procentowe zmniejszenie ilości wykluc w porównaniu z nie- 40 traktowanymi złożami jaj. Otrzymane wyniki zestawiono w podanej niżej tablicy 3.

Tablica 3

45	Nazwa związku	Stężenie substancji czynnej w %	Ograniczenie wyklucwania się w %
50	nitryl kwasu α -metylotiocynamonowego	0,0064	100
55	nitryl kwasu α -metylotio-2-fluorocynamonowego	0,0064	95
	Środek porównawczy według opisu patentowego St. Zjedn. Am. US-PS nr 3828091:		
60	nitryl kwasu 2-(4-chlorofenylo)-3-izopropylotio-akrylowego	0,0064	0
65	nitryl kwasu 2-(3-butylo)-2-(4-chlorofenylo)-akrylowego	0,0064	0
	nitryl kwasu 2-(4-chlorofenylo)-3-etylotio-akrylowego	0,0064	0

Przykład XXXI. Jajobójcze działanie na złoża jaj meksykańskiego chrząszcza fasoli (*Epilachna verivestis*).

Związki stosowane w środku według wynalazku oraz substancje porównawcze wprowadzono w postaci wodnej zawiesiny lub emulsji o żądanym stężeniu. W tych preparatach substancji czynnych aż do zupełnego zwilżenia zanurzano jednodniowe złoża jaj, które na liściach młodocianych fasoli karłowej (*Phaseolus vulgaris*) uprzednio zostały złożone przez zapłodnione samice chrząszcza i potraktowane złoża utrzymywano w ciągu 6 dni w zamkniętych płytkach Petri'ego. Kryterium dla oceny działania było procentowe zmniejszenie ilości wyklutych w porównaniu z nietraktowanymi złożami jaj. Otrzymane wyniki zestawiono w podanej niżej tablicy 4.

Tablica 4

Nazwa związku	Stężenie substancji czynnej w %	Ograniczenie wyklucia się w %
nitryl kwasu α -metylotiocyanomonowego	0,04	95
nitryl kwasu α -metylotio-2-fluorocyanomonowego	0,04	95
nitryl kwasu α -etylotio-2-fluorocyanomonowego	0,04	50
Środek porównawczy według opisu patentowego St. Zjedn. Am. US-PS nr 3828091:		
nitryl kwasu 2-(3-chlorofenylo)-3-izopropylotioakrylowego	0,04	0
nitryl kwasu 2-(3-butyliotio)-2-(4-chlorofenylo)-akrylowego	0,04	0
nitryl kwasu 2-(4-chlorofenylo)-3-etylotioakrylowego	0,04	0

Przykład XXXII. Nicieniobójcza skuteczność na larwach- L_2 mątwika południowego (*Meloidogyne incognita*).

Ze związków stosowanych w środku według wynalazku o postaci preparatów proszkowych, sporządzono zawiesinę, zaś środek porównawczy występował w postaci roztworu wodnego. Larwy- L_2 świeżo wyklute z masy jajowej mątwika południowego, wprowadzano do roztworów i po upływie 24 godzin sprawdzano pod mikroskopem aktywność lub nieaktywność tych larw. Wyniki zestawiono w podanej niżej tablicy 5.

Przykład XXXIII. Jajobójcza skuteczność na masach jajowych mątwika południowego *Meloidogyne incognita*.

Ze związków stosowanych w środku według wynalazku o postaci preparatów proszkowych, spo-

Tablica 5

Nieaktywność w % larw- L_2 *Meloidogyne* po 24-godzinnym oddziaływaniu

Nazwa związku	Stężenie substancji czynnej				
	0,01%	0,005%	0,0025%	0,0012%	0,0006%
nitryl kwasu α -metylotio-4-chlorocyanomonowego	100	100	100	100	100%
nitryl kwasu α -metylotio-4-bromocyanomonowego	100	100	100	100	100%
nitryl kwasu α -metylotio-4-fluorocyanomonowego	100	100	100	100	95%
Środek porównawczy:					
1-(dwumetyloaminokarbonylo)-N-(metyloaminokarbonyloksy)-tioformhydroksymian metylowy	100	95	70	30	0%
Nietraktowana próba sprawdzianowa	0	0	0	0	0%

rzędzono zawiesinę, zaś środek porównawczy występował jako roztwór wodny. Masy jajowe, świeżo uzyskane z papryki rocznej (*Capsicum annuum*), przemyto i wprowadzono do roztworu. Po 48-godzinnym oddziaływaniu nastąpiło staranne umycie potraktowanych mas jajowych pod bieżącą wodą. Dla każdego stężenia wprowadzano po 5 mas jajowych do klarownej wody i w temperaturze 24°C wystawiano do wyklucia larw. Podana niżej tablica 6 przedstawia liczbę wyklutych larw- L_2 z danych 5 mas jajowych po upływie 8 dni.

Przykład XXXIV. Działanie hamujące wykluwanie się mątwika burakowego (*Heterodera schachtii*) z treści wyrosli.

Ze związków, stosowanych w środku według wynalazku o postaci preparatów proszkowych, sporządzono zawiesinę, zaś środek porównawczy występował w postaci roztworu wodnego. Wyrosła z mątwikiem burakowym *Heterodera schachtii* po 48-godzinnym oddziaływaniu przemyto starannie pod bieżącą wodą i umieszczono w dyfuzacji korzeniowym w temperaturze 24°C do wyklucia larw- L_2 , wprowadzając dla każdego stężenia po 5 wyrosli. Podana niżej tablica 7 przedstawia liczbę wyklutych larw- L_2 z danych 5 wyrosli po upływie 8 dni.

Tablica 6

Liczba wykłutych larw-L₂ Meloidogyny
z potraktowanych mas jajowych
po 48-godzinnym oddziaływaniu

Nazwa związku	Stężenie substancji czynnej:			
	0,01	0,005	0,0025	0,0012%
nitryl kwasu α -metylotio-4-chlorocynamonowego	0	0	0	0
nitryl kwasu α -metylotio-4-bromocynamonowego	0	0	0	0
nitryl kwasu α -metylotio-4-fluorocynamonowego	0	0	0	50
Srodek porównawczy: 1-(dwumetyloaminokarbonylo)- -N-(metyloaminokarbonyloksy)- -tioformhydroksymian metylowy	400	400	400	400 (około)
Nietraktowana próba sprawdzianowa	400	400	400	400 (około)

Tablica 7

Nazwa związku	Stężenie substancji czynnej:			
	0,02	0,01	0,005	0,0025%
nitryl kwasu α -metylotio-4-chlorocynamonowego	0	0	0	0
Srodek porównawczy: 1-(dwumetyloaminokarbonylo)- -N-(metyloaminokarbonyloksy)- -tioformhydroksymian metylowy	400	400	400	400
Nietraktowana próba sprawdzianowa	400	400	400	400

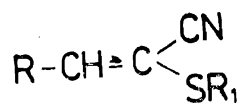
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania organizmów szkodliwych, zwłaszcza do zwalczania owadów i nicieni oraz ich larw i jaj, zawierający substancję czynną oraz znane nośniki i/lub substancje pomocnicze, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną co najmniej jeden nitryl kwasu α -alkilotiocynamonowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza aromatyczny rodnik węglowodorowy ewentualnie jedno- lub wielokrotnie, jednakowo lub różnie podstawiony chlorowcem, grupą alkilową o 1—4 atomach węgla, grupą alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupą alkilotio o 1—4 atomach węgla lub grupą trójfluorometylową, a R₁ oznacza prostolącuchowy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę cyjanoetylową.

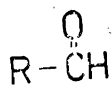
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę fenylową, 2-fluorofenylową, 3-fluorofenylową, 4-fluorofenylową, 2-chlorofenylową, 3-chlorofenylową, 4-chlorofenylową, 2-bromofenylową, 3-bromofenylową, 4-bromofenylową, 2-jodofenylową, 3-jodofenylową, 4-jodofenylową, 2,4-dwufuorofenylową, 2,6-dwufuorofenylową, pięciofluorofenylową, 2,4-dwuchlorofenylową, 3,4-dwuchlorofenylową, 2-chloro-6-fluorofenylową, 2-metylofenylo-
3-metylofenylo-
4-metylofenylo-
2-metoksyfenylo-
3-metoksyfenylo-
4-metoksyfenylo-
2-metylotiofenylo-
4-metylotiofenylo-
3-trójfluorometylo-
4-trójfluorometylo-
2-pirydylo-
3-pirydylo-
4-pirydylo-
2-tienylo-
3-tienylo-
lub 1-naftylo-
a R₁ oznacza rodnik metylowy, etylowy, propylowy lub butylowy.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera nitryl kwasu α -metylotiocynamonowego, nitryl kwasu α -metylotio-2-fluorocynamonowego, nitryl kwasu α -metylotio-4-chlorocynamonowego, nitryl kwasu α -metylotio-4-bromocynamonowego lub nitryl kwasu α -metylotio-4-fluorocynamonowego.

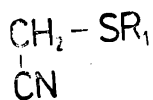
4. Sposób wytwarzania nitryli kwasu α -alkilotiocynamonowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza aromatyczny rodnik węglowodorowy ewentualnie jedno- lub wielokrotnie, jednakowo lub różnie podstawiony chlorowcem, grupą alkilową o 1—4 atomach węgla, grupą alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupą alkilotio o 1—4 atomach węgla lub grupą trójfluorometylową, a R₁ oznacza prostolącuchowy rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę cyjanoetylową, **znamienny tym**, że aromatyczny aldehyd o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, z alkilotioacetonitrylem o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, wobec dodatku zasady i w obecności 1,4,7,10,13,16-heksa-
oksacykloheptadekanu o nazwie 18-crown-6 jako katalizatora, ewentualnie rozpuszczone w rozpuszczalniku, poddaje się reakcji kondensacji, a żądany produkt reakcji wyodrębnia się na znanej drodze.



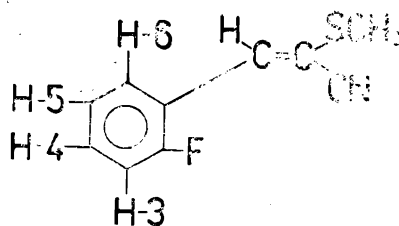
Wzór 1



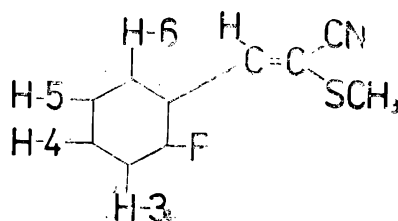
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5