



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 10.12.1968 (P. 130 517)

Pierwszeństwo: 13.12.1967 dla zastrz.
2-7
25.07.1968 dla zastrz.
8, 11-12,
17-18, 20-21,
26-29, 42

Opublikowano: 17.05.1974 Szwajcaria

Kl. 451, 9/36

MKP A01n 9/36

Właściciel patentu: Ciba-Geigy A. G., Bazylea (Szwajcaria)

Środek szkodnikobójczy zwłaszcza do zwalczania chwastów

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy zwłaszcza do zwalczania chwastów, który jako substancję aktywną zawiera co najmniej jeden ze związków określonych ogólnym wzorem 1, w którym R_1 i R_2 są takie same i oznaczają zawierające 1—5 atomów węgla rodniki alkilowe, alkenylowe lub alkoksyalkilowe, R_3 oznacza grupę metylową lub etyldenową, Am oznacza 5—8-członowy nasycony lub nienasycony rodnik heterocykliczny, zawierający jeden atom azotu związany z grupą CO, ewentualnie podstawiony rodnikami alkilowymi o 1—2 atomach węgla lub atomami chlorowca, z dodatkiem stałego lub ciekłego nośnika, środka rozdzielającego i ewentualnie innych ogólnie znanych środków pomocniczych.

Substancje czynne o wzorze 1 można stosować do zwalczania szkodników ewentualnie razem z odpowiednimi dodatkami takimi, jak np. rozpuszczalniki, rozcieńczalniki, środki dyspergujące, emulgujące, zagęszczające, zwiększające przyczepność i/lub nawozy, jak również z innymi dodatkowymi środkami szkodnikobójczymi, np. środkami owadobójczymi, roztoczebójczymi, chwastobójczymi lub środkami grzybobójczymi.

Szczególnie są one skuteczne jako środki do zwalczania szkodników roślin i grzybów, przy czym związki wywodzące się z amidów kwasu α -chlorowcopropionowego wykazują przede wszystkim własności grzybobójcze, podczas gdy pochodne amidów kwasu chlorowcooctowego są użytecz-

2

ne zwłaszcza jako związki chwastobójcze, z tym, że szczególnie skuteczną aktywność chwastobójczą wykazują te związki, które w części amidowej zawierają rodnik sześciometylenoiminowy ewentualnie grupę piperidynową podstawioną jednym, lub dwoma podstawnikami metylowymi. Zależnie od użytej ilości związku można uzyskać całkowite wyniszczenie wszystkich chwastów lub wyniszczenie selektywne. Sелеktywność działania tych związków ujawnia się szczególnie przy stosowaniu tych związków przeciw szerokolistnym chwastom w uprawach bawełny, soi, kukurydzy, pszenicy, ryżu oraz w innych uprawach roślin użytkowych. Fakt ten jest zaskakujący ponieważ wiele innych, znanych wcześniej związków o podobnej budowie (np. opis patentowy NRF nr 819 998, w którym opisane są: niepodstawione amidy, anilidy, hydroksymetyloamidy i butylomidy kwasów: 0,0-dwualkil dwutiofosforylo-octowego i -propionowego), nie wykazuje praktycznie żadnego działania chwastobójczego, jakkolwiek wykazuje niszczące działanie przeciwko owadom i roztoczom, np. przeciw czarnej mszycy fasolowej, zielonym mszycom brzo-
skwiniowym, mszycom grochowym, mszycom chry-
zantemowym, przyłżeńcowi cieplarnianemu, kalifornijskiemu czerwcowi czerwonemu, molikowi cytrusowemu, molikowi cieplarnianemu, mącznikowi, stonogom, karaczanom, larwie występującej na południu Stanów Zjednoczonych Leucania uni-
puneta.

Środek zawierający substancje aktywne o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i Am mają wyżej podane znaczenie, może być stosowany w najróżniejszych formach, np. w postaci emulsji, proszków do opylania, zawieszin, granulatów itp. Wybór formy preparatu zależy wyłącznie od celu zastosowania.

Do wytwarzania roztworów związków o wzorze 1, odpowiednich do bezpośredniego opryskiwania można stosować np. frakcje olejów mineralnych o średnim i wysokim zakresie temperatur wrzenia, jak olej do silników Diesla, albo kerozyna, olej ze smoły węglowej oraz oleje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, jak również węglowodory, np. alkilonaftalen, czterowodoronaftalen, a także mieszaniny ksilenów, cykloheksanoli, ketonów, a również chlorowanych węglowodorów, jak np. tróchloroetan i czterochloroetan, tróchloroetylen, albo czterochlorobenzeny. Korzystne jest stosowanie rozpuszczalników organicznych, których temperatury wrzenia przewyższają 100°C.

Preparaty, zawierające wodę, wytwarza się korzystnie przez dodanie odpowiedniej ilości wody do koncentratów emulsyjnych, past lub zwilżalnych proszków do natryskiwania. Jako środki emulgujące i dyspersyjne odpowiednie są związki anionoaktywne i kationoaktywne jak i związki nie ulegające jonizacji. Związkami, które nie ulegają dysocjacji na jony są z reguły produkty kondensacji etylenu, z alifatycznymi alkoholami, aminami albo kwasami karboksylowymi, zawierające długołańcuchowy rodnik węglowodorowy o 10–20 atomach węgla, przy czym odpowiedni jest np. produkt kondensacji alkoholu aktaacylowego z 25–30 molami tlenu etylenu, albo produkt kondensacji dodecyliolu z 25–30 molami tlenu etylenu. Spośród anionoaktywnych emulgatorów należy wymienić: sól sodową kwasu siarkowego z alkoholem dodecylovym, sól sodową kwasu dodecylobenzenosulfonowego, sól potasową albo trójeta-noloaminową kwasu olejowego, abietynowego, albo mieszaniny tych kwasów, albo sól sodową kwasu naftenosulfonowego. Jako kationoaktywne środki dyspersyjne odpowiednie są czwartorzędowe związki amoniowe, takie jak cetylopirydyniowy, albo chlorek dwuketoetylobenzylododecyloamoniowy.

Do wytwarzania preparatów odpowiednich do nasyłania można stosować stałe nośniki, takie, jak talk, kaolin, bentonit, węglan wapnia, fosforan wapnia, atapulgit, bentonit, kaolin, SiO_2 , poliakrylonitryl, jak również węgiel, mączkę korkową, mączkę drzewną oraz inne materiały pochodzenia roślinnego. Celowe jest również wytwarzanie środka według wynalazku w postaci preparatu w postaci granuliek.

Wyżej wymienione, jak i inne formy preparatów mogą zawierać dodatkowe różne inne substancje polepszające rozkład przestrzenny, przyczepność, odporność na działanie deszczów, albo na zdolność wnikania. Takimi substancjami są np. kwasy tłuszczowe, żywica, klej, kazeina albo alginiany.

Substancja aktywna środka według wynalazku może być również stosowana razem ze środkami nawozowymi. W zależności od potrzeb i warun-

ków środek według wynalazku stosuje się w rolnictwie w ilości 1–5 kg/ha.

Związki o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i Am mają wyżej podane znaczenie stanowiące substancję aktywną środka według wynalazku są związkami nowymi wytwarzanymi korzystnie przez reakcję pochodnej kwasu chlorowcokarboksylowego o wzorze 2, z solą dwutiofosforanu o wzorze 3, w których to wzorach R_1 , R_2 , R_3 i Am mają wyżej podane znaczenie, Hal oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chloru, a symbol Me oznacza atom metalu alkalicznego zwłaszcza sodu lub potasu albo grupę amonową NH_4 . Reakcję tę prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika takiego, jak woda, a zwłaszcza rozpuszczalnika organicznego takiego, jak niższe alifatyczne alkohole lub ketony o 1–4 atomach węgla w łańcuchu alifatycznym, w temperaturze od pokojowej do temperatury wrzenia rozpuszczalnika ewentualnie w obecności halogenu metalu alkalicznego, jak jodku sodu albo potasu jako katalizatora. Jako substancje wyjściowe odpowiednie do wytworzenia związku o wzorze 2, stosuje się zwłaszcza kwasy takie, jak chlorooctowy i kwas α -chloropropanokarboksylowy.

Związki o wzorze 1 można również wytwarzać przez reakcję odpowiedniego związku heterocyklicznego, z estrem kwasu 0,0-dwualkilodwutiofosforylooctowego lub -propionowego, np. z estrem fenylovym, benzylowym lub glikolu etylenowego tych kwasów, albo w reakcji odpowiedniego związku heterocyklicznego z mieszanym bezwodnikiem, np. uzyskanym z wyżej wymienionych kwasów i kwasu octowego lub półestru kwasu węglowego, lub w reakcji soli tych kwasów, np. soli metali alkalicznych tych kwasów z chlorkiem kwasowym kwasu N-heterocyklokarboksylowego i następnie odszczipienie CO_2 w podwyższonej temperaturze.

Jako szczególnie korzystne substancje czynne środka według wynalazku odpowiednie są związki takie jak:

0,0-dwumetylo - dwutiofosforyloacetylosześciowodorazepina; związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik etylowy; związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik propylowy; związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik izopropylowy; związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik butylowy; związek o wzorze 16, w którym R oznacza rodnik etylowy; związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik allilowy; związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik 2-metoksyetylowy; związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik metylowy; związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik etylowy; związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik propylowy; związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik allilowy; związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik butylowy; związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik 2-metoksyetylowy; związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik 2-etoksyetylowy; związek o wzorze 6, w którym R oznacza rodnik propylowy; związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik metylowy; związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik etylowy; związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik

propylowy; związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik allilowy; związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik butylowy; związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik 2-metoksyetylowy; związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik 2-etoksyetylowy; związek o wzorze 8, w którym R oznacza rodnik etylowy; związek o wzorze 8, w którym R oznacza rodnik propylowy; związek o wzorze 9, w którym R oznacza rodnik etylowy; związek o wzorze 9, w którym R oznacza rodnik propylowy; związek o wzorze 10, w którym R oznacza rodnik metylowy; związek o wzorze 10, w którym R oznacza rodnik etylowy; związek o wzorze 10, w którym R oznacza rodnik propylowy; związek o wzorze 11, w którym R oznacza rodnik etylowy; związek o wzorze 11, w którym R oznacza rodnik propylowy; związek o wzorze 11, w którym R oznacza rodnik butylowy; związek o wzorze 11, w którym R oznacza rodnik 2-etoksyetylowy; związek o wzorze 12, w którym R oznacza rodnik etylowy; związek o wzorze 12, w którym R oznacza rodnik propylowy; związek o wzorze 12, w którym R oznacza rodnik allilowy; związek o wzorze 12, w którym R oznacza rodnik 2-metoksyetylowy; związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik metylowy; związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik etylowy; związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik propylowy; związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik allilowy; związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik butylowy; związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik 2-metoksyetylowy; związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik 2-etoksyetylowy; związek o wzorze 15, w którym R oznacza rodnik etylowy; związek o wzorze 15, w którym R oznacza rodnik propylowy.

Wynalazek ilustrują niżej podane przykłady, w których podano sposób wytwarzania substancji

aktywnej środka według wynalazku, jak i preparatów szkodnikobójczych zawierających substancję aktywną oraz wyniki badań ilustrujących aktywność chwastobójczą środka według wynalazku.

5

Przykład I. Sposób wytwarzania 0,0-dwumetylodwutiofosforyloacetylosześciowodorooazepiny.

Do roztworu 33,2 g (0,191M) soli sodowej kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego w 250 ml acetonu, wkrapla się mieszając roztwór 32,0 g (0,184 M) N-chloroacetylosześciometylenoiminy w 200 ml acetonu, przy czym przy wydzielaniu się chlorku sodu rozpoczyna się egzotermiczna reakcja, którą prowadzi się w temperaturze 32°C. Następnie mieszaninę poreakcyjną utrzymuje się w temperaturze 50°C w ciągu 1 godziny, po czym odsącza się chlorek sodu i rozpuszczalnik oddestylowuje pod obniżonym ciśnieniem, a temperaturze 50°C pod ciśnieniem 100 mm Hg oddestylowuje się 0,0-dwumetylotiofosforyloacetylosześciowodorooazepinę w postaci praktycznie analitycznie czystego żółtego lepkiego oleju określoną jako związek nr 1. Wydajność reakcji wynosi 91% wydajności teoretycznej.

25

Analiza:

obliczono: N—4,71% P—10,42%
znaleziono: N—4,50% P—10,70%

30

W analogiczny sposób można wytworzyć związki o ogólnym wzorze 1 odpowiadające związkom o ogólnych wzorach 4—13, wymienionym w tabelach I—X, w których w kolumnie I podano kolejny nr otrzymanego związku, w kolumnie II znaczenie symbolu R dla danego wzoru, w kolumnie III i IV wyniki analizy, a w kolumnie IV własności fizyczne.

35

Tabela I (dla związków o wzorze 4)

Nr kolejny związku	R	P obliczono (%)	P znaleziono (%)	D _{n₂₀}
2	etyl	0,25	9,5	1,5381
3	propyl	8,76	8,8	1,5297
4	izo-propyl	8,76	8,6	—
5	allil	8,86	8,7	1,5481
6	butyl	8,12	8,0	1,5239
7	2-metoksy-etyl	8,04	7,8	1,5327
8	2-etoksy-etyl	7,49	7,5	1,5240

Tabela II (dla związków o wzorze 5)

Nr kolejny związku	R	P lub N obliczono (%)	P lub N znaleziono (%)	n_{20}^D
9	metyl	10,42	10,2	1,5446
10	etyl	9,52	9,3	1,5332
11	propyl	8,76	9,0	1,5258
12	allil	8,86	8,5	1,5430
13	butyl	N:3,67	N:4,0	1,5200
14	2-metoksy-etyl	8,04	7,5	1,5262
15	2-etoksy-etyl	7,49	7,6	1,5204

Tabela III (dla związków o wzorze 6)

Nr kolejny związku	R	P obliczony (%)	P znaleziony (%)	n_{20}^D
16	metyl	11,01	11,0	1,5632
17	propyl	9,18	9,2	1,5386

Tabela IV (dla związków o wzorze 7)

Nr kolejny związku	R	P obliczono		P znaleziono		n_{20}^D
		P (%)	N (%)	P (%)	N (%)	
18	metyl	—	4,5	—	4,4	1,5503
19	etyl	9,12	—	9,1	—	1,5384
20	propyl	8,43	—	8,6	—	1,5304
21	allil	—	3,85	—	4,1	1,5476
22	butyl	7,83	—	8,0	—	1,5241
23	2-metoksy-etyl	—	3,51	—	3,6	1,5333
24	2-etoksy-etyl	7,24	—	7,32	—	1,5241

Tabela V (dla związków o wzorze 8)

Nr kolejny związek	R	P obliczony (%)	P znaleziony (%)	n_{20}^D
25	etyl	10,42	10,2	1,5380
26	propyl	9,52	9,3	1,5290

Tabela VI (dla związków o wzorze 9)

Nr kolejny związek	R	P obliczono (%)	P znaleziono (%)	n_{20}^D
27	etyl	9,95	9,9	1,5378
28	propyl	9,12	9,1	1,5290

Tabela VII (dla związków o wzorze 10)

Nr kolejny związek	R	Obliczono		Znaleziono	
		P (%)	Br (%)	P (%)	Br (%)
29	metyl	7,02		7,4	
30	etyl	6,60		6,8	
31	propyl	6,23	32,14	6,5	31,2

Tabela VIII (dla związków o wzorze 11)

Nr kolejny związku	R	P obliczono (%)	P znaleziono (%)	n_{20}^D
32	etyl	9,52	9,5	1,5315
33	propyl	8,76	8,7	1,5235
34	butyl	8,12	8,1	1,5178
35	2-etoksy-etyl	7,49	7,5	1,5184

Tabela IX (dla związków o wzorze 12)

Nr kolejny związku	R	Obliczono		Znaleziono		n_{20}^D
		P (%)	N (%)	P (%)	N (%)	
36	etyl	9,52		9,5		1,5310
37	propyl	8,76		8,7		1,5237
38	allil		4,01		4,0	1,5387
39	2-metoksy-etyl		3,63		3,7	1,5248

Tabela X (dla związków o wzorze 13)

Nr kolejny związku	R	P obliczono (%)	P znaleziono (%)	n_{20}^D
40	metyl	—	—	—
41	etyl	9,12	8,8	—
42	propyl	8,43	8,4	1,5253
43	allil	8,52	8,58	1,5429
44	butyl	7,83	8,0	1,5192
45	2-metoksy-etyl	—	—	—
46	2-metoksy-etyl	7,24	7,13	1,5206

Substancje aktywne oznaczone numerami 1—46 wytrącają się w czasie procesu w postaci praktycznie czystych analitycznie oleistych cieczy.

Przykład II. 56,0 g (0,22 M) 99% soli potasowej kwasu 0,0-dwupropylo-dwutiofosforowego ogrzewa się w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną z 38,0 g (0,2 M) N-chloropropionylsześciometylenoiminy i 1,0 g jodku sodu w 150 ml ketonu metyloetylowego. Po oziębieniu dodaje się 200 ml chlorku metylenu i 600 ml wody, oddziela fazę organiczną, przemywa wodą i suszy siarczanem

sodu. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika w temperaturze 60°C przy 11 mm Hg otrzymuje się lepka, żółta ciecz stanowiąca ester kwasu fosforowego, określony jako związek nr 47. Ester ten o niżej podanej zawartości fosforu uzyskuje się w ilości 75,5 g, co odpowiada 87% wydajności teoretycznej.

P obliczono: 8,43%

P znaleziono: 8,2%

W podobny sposób można wytworzyć związki o wzorach 14—16, wymienione w tabelach XI—XIII.

Tabela XI (dla związków o wzorze 14)

Nr kolejny związku	R	P obliczony (%)	P znaleziony (%)
48	etyl	9,58	9,6
49	propyl	8,81	8,7

Tabela XII (dla związków o wzorze 15)

Nr kolejny związku	R	P obliczony (%)	P wykryty (%)
50	etyl	9,12	9,1
51	propyl	8,43	8,4

Tabela XIII (dla związków o wzorze 16)

Nr kolejny związku	R	P obliczony (%)	P wykryty (%)
52	etyl	9,12	9,2

Przykład III. Zagęszczona emulsja.

A) Dobrze rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach substancje aktywne mogą być wytwarzane w postaci koncentratów emulsyjnych według następującego przepisu: miesza się 20 części substancji aktywnej, 70 części ksylenu, 10 części mieszaniny produktu reakcji alkilofenolu z tlenkiem etylenu z dodecylobenzenosulfonianem wapnia. Po rozcieńczeniu wodą dożądanego stężenia otrzymuje się emulsję odpowiednią do spryskiwania.

B) Substancję aktywną nr 1 stanowiącą 0,0-dwuetylotiofosforyloacetylosześciowodorooazepinę rozpuszcza się w acetonie, do uzyskania 50% roztworu, do którego dodaje się następnie 25% roztwór ksylenu mieszaniny emulgującej znanej pod nazwą Toximul MP i Toximul Q, w stosunku 1:1, po czym uzupełnia całość ksylem, do wytworzenia 20% koncentratu emulsyjnego. Po rozcieńczeniu wodą otrzymuje się emulsję nadającą się do spryskiwania. Toximul MP składa się w przeważającej mierze z kwaśnego dodecylobenzenosulfonianu wapnia, a Toximul Q — głównie z pro-

duktu kondensacji glicerynodwurycynoolejanu z tlenkiem etylenu.

Przykład IV. W donicach glinianych, umieszczonych w cieplarni, zasiano następujące rośliny: Triticum, Hordeum, Avena, Zea, Oryza, Digitaria, Sorghum, Panicum, Poa, Alopecorus, Cyperus, Beta, Galium, Calendula, Chrysanthemum, Linum, Brassica, Ipomea, Daucus, Soja, Gossypium i Amaranthus.

Rośliny te potraktowano substancją aktywną środka według wynalazku stosowaną w ilości 2 i 4 kg/ha, przy czym środek ten stosowano przed wyrośnięciem lub po upływie 1 dnia od wysiewu albo po wejściu rośliny.

Wyniki uzyskane po upływie 3 tygodni od dokonanego zabiegu przedstawiono w tabeli XIV i tabeli XV według skali ocen, gdzie wartość liczbową 1 oznacza brak uszkodzenia, 4—5 oznacza uszkodzenia średnie, 9 oznacza całkowite zniszczenie roślin, znak „—” oznacza, że badań nie przeprowadzono, a litery St oznaczają, że zamiast próby oddziaływania na *Daucus* przeprowadzono doświadczenia ze *Stellaria*.

Tabela XIV

Rodzaj rośliny	Substancja aktywna											
	związek nr 2				związek nr 3				związek nr 17			
	po wzejściu		przed wzejściem		po wzejściu		przed wzejściem		po wzejściu		przed wzejściem	
	4 kg/ ha	2 kg/ ha	4 kg/ ha	2 kg/ ha	4 kg/ ha	2 kg/ ha	4 kg/ ha	2 kg/ ha	4 kg/ ha	2 kg/ ha	4 kg/ ha	2 kg/ ha
Triticum	9	5	5	4	5	3	2	2	1	1	1	1
Hordeum	5	3	5	3	5	3	2	2	3	1	1	1
Avena	1	1	4	2	4	1	5	5	2	1	1	1
Zea	5	3	8	8	5	4	4	3	5	5	1	1
Oryza	9	9	9	9	3	3	5	3	4	4	1	1
Digitaria	9	9	9	9	7	7	9	9	7	7	9	9
Sorghum	6	4	9	9	8	5	9	9	7	5	1	1
Panicum	9	9	9	9	7	6	9	9	6	6	8	7
Poa	9	7	9	9	7	6	9	9	7	6	7	6
Alopecurus	9	9	9	9	5	4	9	9	8	7	4	3
Cyperus	9	9	9	9	5	4	9	9	3	1	3	1
Beta	6	2	4	1	4	4	3	1	5	4	1	1
Gallium	4	2	4	1	4	4	3	1	5	4	1	1
Galendula	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	—
Chrysanthemum	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	—
Linum	3	1	2	1	3	3	1	1	5	4	—	—
Brassica	4	1	3	2	3	3	1	1	9	6	—	—
Ipomea	5	5	3	3	5	5	1	1	5	3	—	—
Daucus	4	2	7	6	St 3	2	4	1	7	4	—	—
Soja	4	2	5	4	7	7	1	1	6	6	1	1
Gossypium	—	—	1	1	7	3	1	1	7	7	1	1
Amaranthus	—	—	6	1	6	3	5	1	7	7	1	1

Tabela XV

Rodzaj rośliny	Ilość stosowana 4 kg/ha Substancja aktywna No												Ilość stosowana 2 kg/ha Substancja aktywna No										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Triticum	5	6	1	1	1	3	7	2	4	1	1	2	4	1	1	1	1	6	1	2	1	1	
Hordeum	2	3	1	1	1	3	7	2	3	1	1	1	2	1	1	1	1	5	1	2	1	1	
Avena	1	4	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Zea	5	4	1	1	1	4	7	1	5	1	1	4	2	1	1	1	3	6	1	3	1	1	
Oryza	9	4	1	1	1	3	7	2	4	1	1	4	2	1	1	1	5	1	1	1	1	1	
Digitaria	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	4	9	9	9	9	9	9	9	9	
Sorghum	8	7	2	5	3	7	8	4	7	1	7	3	6	1	3	1	3	6	1	6	1	6	
Panicum	9	9	6	9	7	9	9	9	9	8	8	8	8	3	7	6	5	9	7	8	6	8	
Poa	8	9	4	9	9	9	9	9	9	6	9	7	9	1	9	8	7	9	9	9	5	6	
Alopecurus	6	9	4	4	4	5	7	3	5	8	9	3	8	2	3	1	1	6	1	4	5	8	
Cyperus	8	9	1	7	1	6	9	9	9	1	9	7	9	1	1	1	4	8	8	6	1	7	
Beta	2	3	1	1	1	3	1	1	4	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Galium	—	—	1	1	1	3	1	1	9	1	1	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Gossypium	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Amaranthus	1	9	1	1	1	1	5	1	5	1	3	1	9	1	1	1	1	4	1	1	1	3	
Soja	3	2	1	1	1	1	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	

Przykład V. Badanie oddziaływania związku nr 47 na mączak ogórkowy (*Erysipe cichoriacearum* DC). Rośliny dyniowate hoduje się w cieplarni i infekuje sporami grzyba doświadczalnego. Po upływie 2 dni od zarażenia, rośliny spryskuje się wodną zawiesiną zawierającą coraz większe ilości substancji aktywnej preparatu doświadczalnego. Po 12–14 dniach rośliny potraktowane co najmniej 0,03% substancji aktywnej są zaatakowane grzybami w 5%, natomiast rośliny kontrolne nie potraktowane substancją aktywną, są w 100% zaatakowane.

Zastrzeżenia patentowe

1. (Środek szkodnikobójczy zwłaszcza do zwalczania chwastów), **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera co najmniej jeden ze związków określonych ogólnym wzorem 1, w którym R_1 i R_2 są takie same i oznaczają zawierające 1–5 atomów węgla rodniki alkilowe, alkenyowe lub alkoksyalilowe, R_3 oznacza grupę metylenową lub etyldenową, Am 5–8-członowy nasycony lub nienasycony rodnik heterocykliczny, zawierający jeden atom azotu związany z grupą CO, ewentualnie podstawiony rodnikami alkilowymi o 1–2 atomach węgla lub atomami chlorowca, z dodatkiem stałego lub ciekłego nośnika, środka rozdzielnego i ewentualnie innych ogólnie znanych środków pomocniczych.

2. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera 0,0-dwumetylo-dwutiofosforyloacetylosześciodoroazepinę.

3. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik etylowy.

4. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik propylowy.

5. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik izopropylowy.

6. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik butylowy.

7. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 16, w którym R oznacza rodnik etylowy.

8. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik alilowy.

9. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 4, w którym R oznacza rodnik 2-metoksyetylowy.

10. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik metylowy.

11. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik etylowy.

12. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik propylowy.

13. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że

jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik alilowy.

14. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik butylowy.

15. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik 2-metoksyetylowy.

16. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik 2-etoksyetylowy.

17. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 6, w którym R oznacza rodnik metylowy.

18. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 6, w którym R oznacza rodnik propylowy.

19. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik metylowy.

20. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik etylowy.

21. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik propylowy.

22. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik alilowy.

23. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik butylowy.

24. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik 2-metoksyetylowy.

25. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 7, w którym R oznacza rodnik 2-etoksyetylowy.

26. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 8, w którym R oznacza rodnik etylowy.

27. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 8, w którym R oznacza rodnik propylowy.

28. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 9, w którym R oznacza rodnik etylowy.

29. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 9, w którym R oznacza rodnik propylowy.

30. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 10, w którym R oznacza rodnik metylowy.

31. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 10, w którym R oznacza rodnik etylowy.

32. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 10, w którym R oznacza rodnik propylowy.

33. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 11, w którym R oznacza rodnik etylowy.

34. Środek według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 11, w którym R oznacza rodnik propylowy.

35. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 11, w którym R oznacza rodnik butylowy.

36. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 11, w którym R oznacza rodnik 2-etoksyetylowy.

37. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 12, w którym R oznacza rodnik etylowy.

38. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 12, w którym R oznacza rodnik propylowy.

39. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 12, w którym R oznacza rodnik allilowy.

40. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 12, w którym R oznacza rodnik 2-metoksyetylowy.

41. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik metylowy.

42. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik etylowy.

43. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik propylowy.

5 44. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik allilowy.

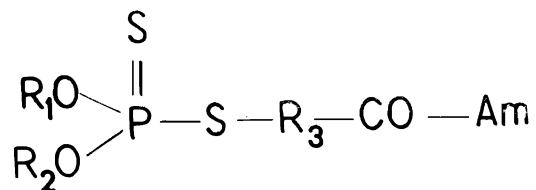
10 45. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik butylowy.

46. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik 2-metoksyetylowy.

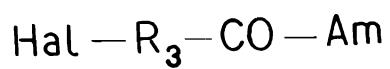
15 47. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 13, w którym R oznacza rodnik 2-etoksyetylowy.

20 48. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 15, w którym R oznacza rodnik etylowy.

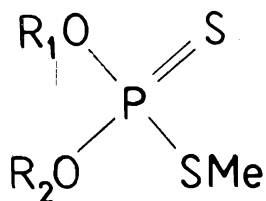
49. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze 15, w którym R oznacza rodnik propylowy.



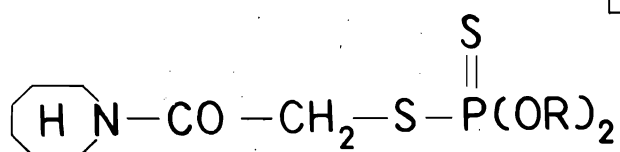
Wzór 1



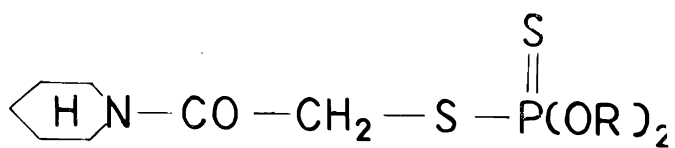
Wzór 2



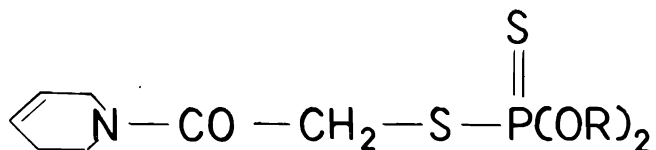
Wzór 3



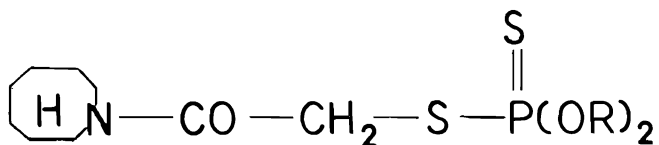
Wzór 4



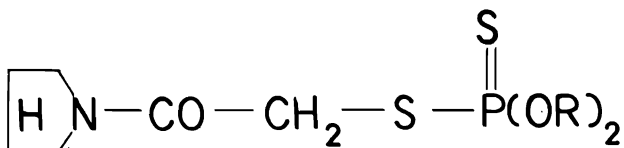
Wzór 5



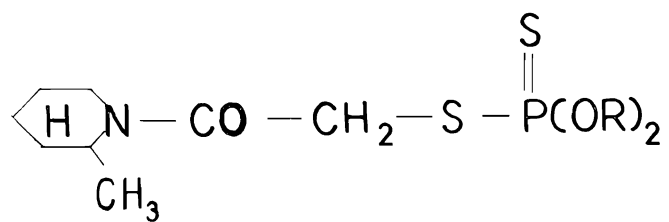
Wzór 6



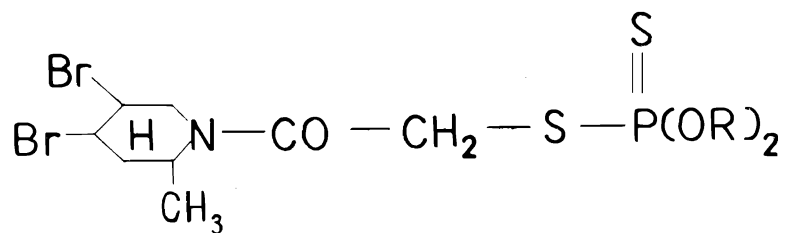
Wzór 7



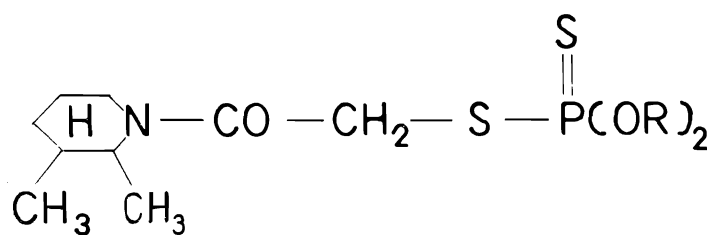
Wzór 8



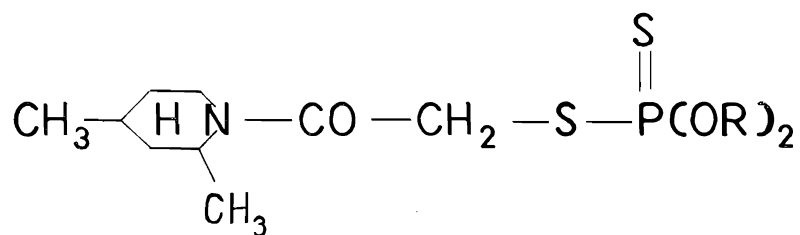
Wzór 9



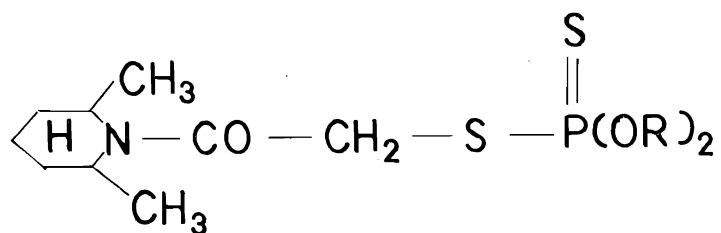
Wzór 10



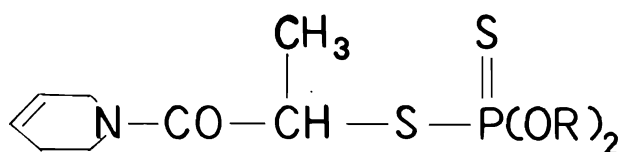
Wzór 11



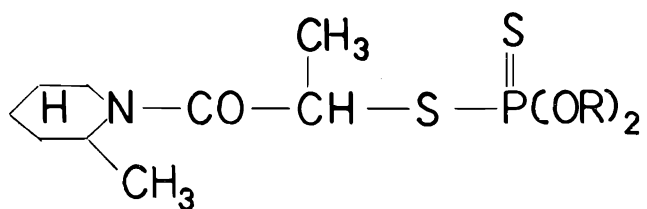
Wzór 12



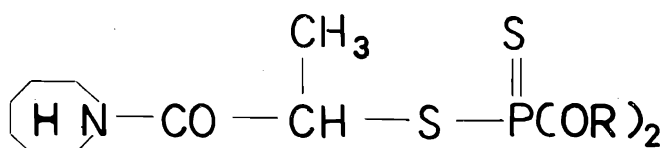
Wzór 13



Wzór 14



Wzór 15



Wzór 16