



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 15.V.1968 (P 129 433)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.I.1974

Kl. 45I,9/36

MKP A01n 9/36

Współtwórcy wynalazku: Hiroshi Tsuchiya, Kunio Mukai, Akkio Kimura, Hiroshi Taya, Keimei Fujimoto, Toshiaki Ozaki, Sigeo Yamamoto, Taizo Ogawa, Tadashi Ooishi, Yositosi Okuno

Właściciel patentu: Sumitomo Chemical Company, Ltd., Osaka (Japonia)

Srodek owadobójczy i grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku są środki owadobójcze i grzybobójcze, zawierające jako składnik czynny podstawione fosforotiolany.

Stwierdzono, że fosforotiolany o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, A oznacza rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla, X oznacza atom wodoru lub chlorowca albo rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1—5, mają właściwości owado- i grzybobójcze.

Fosforotiolany o wzorze ogólnym 1 wytwarza się na przykład przez reakcję soli kwasu tiofosforowego o ogólnym wzorze 2, w którym R, X i n mają wyżej podane znaczenie, a M oznacza atom metalu alkalicznego, z chlorowcopochodną o ogólnym wzorze $Y-A$, w którym A ma wyżej podane znaczenie, a Y oznacza atom chlorowca. Sole kwasu tiofosforowego o ogólnym wzorze 2 otrzymuje się na przykład przez reakcję O,O-dwualkilo-O-fenylfosforotioionianu o ogólnym wzorze 3, w którym R, X i n mają wyżej podane znaczenie, z alkalicznym wodorosiarczkiem o ogólnym wzorze $M-SH$, w którym M ma wyżej podane znaczenie.

W znanych środkach owadobójczych i grzybobójczych stosuje się dotychczas związki fosforoorganiczne, takie jak O,O-dwumetylo-O-4-nitrofenylotiofosforan oraz związki rtęciowo-organiczne. Stosowanie tych związków budzi jednak wiele zastrzeżeń ze względu na ich

2

toksyczność w stosunku do ssaków. Poza tym wadą znanych środków jest to, że trzeba dobierać środek w zależności od tego, czy stosuje się go do zwalczania owadów będących szkodnikami upraw rolnych, czy też owadów tępiących ze względów sanitarnych albo grzybów wyrządzających szkody w uprawach rolnych, bowiem środki te przeważnie nie działają równocześnie na wszystkie te szkodniki.

Wad tych nie ma środek według wynalazku, który oznacza się działaniem owadobójczym i grzybobójczym i umożliwia całkowite i łatwe niszczenie owadów powodujących szkody w rolnictwie oraz owadów tępiących ze względów sanitarnych. Aktywność owadobójcza związków o wzorze 1 jest równie wysoka jak O,O-dwumetylo-O-3-metylo-4-nitrofenylotiofosforanu i O,O-dwumetylo-O-4-nitrofenylotiofosforanu. Nadają się one dobrze do zwalczania różnych szkodliwych owadów i działają bardzo skutecznie na szkodniki upraw ryżowych, takie jak szkodniki żerujące na łodygach ryżu i należące do rodziny skoczaków, a także szkodniki należące do rzędów Coleoptera, Lepidoptera i Diptera, oraz nicianie pasożytujące na roślinach. Działanie związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku na przędziorki, a także chrząszcze, takie jak czerwony strąkowiec bobowy i wołek ryżowy jest lepsze aniżeli środków znanych.

Stwierdzono ponadto, że związki o wzorze 1 zwalczają różne choroby ryżu, wywoływane przez grzyby a

szczególnie zarazę ryżową i wykazują przy tym wyższą skuteczność aniżeli znane fungicydy. Wykazują one także wysoką skuteczność przy zwalczaniu septoriozy wywoływanej przez *Helminthosporium* i głównie ryżowej. Dodatkową zaletą środków według wynalazku jest to, że zawarte w nich jako składnik czynny fosforotiolany o wzorze 1 nie wykazują tak wysokiej i ostrej toksyczności jak O,O-dwumetylo-O-4-nitrofenylofosforan i nie zawierają wysoko toksycznych ciężkich metali takich jak rtęć. Z tych względów związki te mają niską toksyczność w stosunku do organizmów ciepłokrwistych i dlatego są bezpieczne w stosowaniu.

Fosforotiolany o wzorze 1 mogą być stosowane bądź bez dodatku innych składników, bądź w mieszaninie z nośnikami, ułatwiającymi ich wykorzystanie jako substancji owado- i grzybobójczych. Preparaty zawierające omawiane związki mogą mieć dowolną postać handlową, na przykład koncentratów emulgujących, proszków zawieszinowych, roztworów olejowych, proszków do opylania, maści, granulek, aerozoli i fumigantów. Formy użytkowe, podobnie jak w przypadku znanych preparatów fosforoorganicznych, otrzymuje się znanymi sposobami.

Środki według wynalazku mogą również zawierać mieszaninę fosforotiolanów o wzorze 1 z jedną lub kilkoma substancjami biologicznie czynnymi, w celu zwiększenia skuteczności i zakresu działania. Na przykład można stosować mieszaniny z takimi insektycydami fosforoorganicznymi, jak O,O-dwumetylo-O-3-metylo-4-nitrofenylofosforan i O,O-dwumetylo-S-(N-dwumetylokarbamyl)-metylodwutiofosforan, ze związkami chloroorganicznymi, takimi jak γ -1,2,3,4,5,6-sześcioclorocykloheksan i 1,1,1-trójkloro-2,2-bis(p-chlorofenyl)-etan; karbaminianami o działaniu owadobójczym, takimi jak N-metylokarbaminian-3,4-dwumetylofenylu i N-metylokarbaminian-1-naftyli; pyretroidami o działaniu owadobójczym, takimi jak aletryna i ftalatryna; chloroorganicznymi fungicydami, takimi jak alkohol pięcioclorobenzylowy i pięcioclorobenzaldoksym i fungicydami zawierającymi organiczne związki siarki lub arsenu.

Środki według wynalazku można także mieszać ze znanymi środkami roztoczobójczymi, chwastobójczymi, nawozami sztucznymi, regulatorami wzrostu roślin, synergistykami, atraktantami, repelentami i innymi. Mogą więc one stanowić preparaty wieloskładnikowe, dzięki czemu można oczekiwać wystąpienia efektów synergistycznych, w zależności od stosowanych kombinacji. Przykładami fosforotiolanów o wzorze 1 są związki o wzorach 4–92.

Podane poniżej przykłady ilustrują sposoby przygotowania środków według wynalazku. Podane w przykładach części i procenty, o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. Sposób przygotowania koncentratów emulgujących. Związek podany w zamieszczonej niżej tabelicy i emulgator rozpuszcza się w rozpuszczalniku w podanych w tabelicy proporcjach tak, aby otrzymać homogeniczny koncentrat dający się emulgować. Przed użyciem koncentrat taki rozcieńcza się wodą i otrzymuje emulsję stosowaną do opryskiwania.

	Składnik biologicznie czynny %	Rozpuszczalnik %	Emulgator %
5	Związek o wzorze 12(50 %)	ksylen 30 %	Produkt typu polioksyetylenofenylofenolu 20 %
10	Związek o wzorze 20(20 %)	cykloheksanon 50 %	Produkt typu polioksyetylenoalkilofenolu 30 %

Przykład II. Sposób przygotowania proszków zawieszinowych. 40 części związku o wzorze 8 miesza się dokładnie z 5 częściami emulgatora typu soli sodowej sulfonowanego wyższego alkoholu. Mieszaninę dodaje się po kropli do 55 części talku przesianego przez sito 0,074 mm mieszając całość w moździerzu. Przed użyciem z proszku tego sporządza się zawiesinę w wodzie i stosuje ją do opryskiwania.

Przykład III. Związki podane w poniższej tabelicy rozpuszcza się w małej ilości acetonu i miesza dokładnie z talkiem przesianym przez sito 0,074 mm w proporcjach podanych w tabelicy. Następnie aceton odparowuje się i otrzymuje się proszek do opylania.

	Substancja biologicznie czynna	Nośnik
	Związek o wzorze 17 2 %	Talk 98 %
30	Związek o wzorze 19 4 %	Talk 96 %

Przykład IV. Sposób przygotowania granulek. Związki wymienione w niżej podanej tabelicy miesza się ze środkiem wiążącym i nośnikiem w podanej kolejności i w proporcjach podanych w tabelicy. Mieszaninę ugniata się z małą ilością wody, granulkuje się w granulatorze i suszy. Przed użyciem granulki rozdrabnia się.

	Substancja biologicznie czynna	Środek wiążący	Nośnik
40	Związek o wzorze 19 2 %	Sól sodowa kwasu ligninosulfonowego 1 %	Kaolin 97 %
45	Związek o wzorze 5 %	„ 2 %	„ 93 %

W celu lepszego wykazania zalet i skuteczności biologicznej środków według wynalazku, w poniższych przykładach podano wyniki typowych doświadczeń, przeprowadzonych z tymi środkami.

Przykład V. Fasolę w stadium dwulistnym, które osiągnięto po upływie 20 dni od momentu zasadzenia, zakażono dużą ilością przedziorków (*Tetranychus telarius* Linné). Liście fasoli zakażone przedziorkami zanurzano kolejno na okres 1 minuty w zawieszinach wodnych przygotowanych z proszków zawieszinowych zawierających związki o wzorach 4 i 5. Następnie dodano wody, aby nie nastąpiło zwiędnięcie liści. Po upływie 48 godzin liczono ilość martwych i żywych

przędziorków. Ze śmiertelności przędziorków wyliczano wartość LC_{50} . Uzyskane wyniki podano w tablicy 1, przy czym podane wartości oznaczają najwyższe rozcieńczenie badanej substancji, to jest ilość części rozpuszczalnika na 1 część związku, przy którym 50% osobników przędziorka zamiera.

Tablica 1

Badany związek	LC_{50}
o wzorze 4	300000
o wzorze 5	1000000
0,0-dwumetylo-S-/N-metylokarbamyllo/-metylodwutiofosforan	500000
4,4'-dwuchlorodwubenzoilan etylu (znany preparat Acar)	100000
2,3-0-dioksanodwutielo-S,S-bis-(0,0-dwutielodwutiofosforan) (znany preparat Delnav)	1000000

Przykład VI. Badanie ostrej toksyczności w stosunku do myszy.

Emulsję, przygotowaną przez rozcieńczenie wodą koncentratu emulgującego zawierającego związek o wzorze 5, podawano per os samcom myszy o wadze około 20 g. Po upływie 48 godzin z ilości martwych i żywych myszy obliczono wartość LD_{50} . Uzyskane rezultaty podano w tablicy 2.

Tablica 2

Badany związek	LD_{50} (mg/kg)
o wzorze 5	181
0-etylo-0-p-nitrofenylobenzotiofosforan (znany)	16
0,0-dwumetylo-0-4-nitrofenylo-tiofosforan (znany)	6

Przykład VII. Fasolę zasadzoną w doniczkach, będącą w stadium dwulistnym, które osiągnięto po upływie 20 dni od momentu zasadzenia, zakażono dużą ilością przędziorków (*Tetranychus telarius* Linné). Każdą roślinę opylono oddzielnie za pomocą opylacza miechowego proszkami do opylania zawierającymi związki o wzorach 5, 7 i 8 w ilości po 1 kg na 1 hektar. Po opyleniu, rośliny zakażone po upływie różnej liczby dni przędziorkami (*Tetranychus telarius* Linné). Procent śmiertelności obliczano indywidualnie po upływie 48 godzin od momentu zakażenia. Uzyskane rezultaty podano w tablicy 3.

Tablica 3

Badany związek	% śmiertelności			
	po upływie 2 dni	po upływie 5 dni	po upływie 9 dni	po upływie 13 dni
o wzorze 5	100	100	99,2	78,6
o wzorze 7	100	92,4	81,3	70,3
o wzorze 8	100	98,8	83,4	34,4
0,0-dwumetylo-S-(N-metylokarbamyllo)-metylodwutiofosforan (znany)	100	100	79,2	23,4
0,0-dwumetylo-0-4-nitrofenylo-tiofosforan (znany)	100	100	51,4	11,2

Przykład VIII. Na roślinach ryżu po upływie 3 tygodni od zasiania przyklejono jaja szkodnika żerującego na łodygach ryżu (*Chilo suppressalis* Walker) bezpośrednio przed ich wylęgiem. Po upływie 3 dni każdą roślinę opryskano 6 ml zawiesiny uzyskanej przez rozcieńczenie wodą proszku zawierającego związek o wzorze 5 w takim stopniu, aby zawiesina zawierała 1 część związku o wzorze 5 na 2000 części zawiesiny. Po upływie dalszych 3 dni, łodygi ryżowe łamały i obliczano śmiertelność szkodników. Rezultaty podano w tablicy 4.

Tablica 4

Badany związek	% śmiertelności
o wzorze 5	95,3
0,0-dwumetylo-0-3-metylo-4-nitrofenylo-tiofosforan (znany)	94,3
0,0-dwumetylo-0-4-nitrofenylo-tiofosforan (znany)	96,0

Przykład IX. Pole, na którym soję w stadium kwitnienia zakażono silnie przędziorkiem (*Tetranychus telarius* Linné), podzielono na sekcje po 33 m². Sekcje te opryskano emulsją uzyskaną przez rozcieńczenie wodą koncentratu emulgującego zawierającego związek o wzorze 5. Na 1 ha stosowano 25 litrów zawiesiny zawierającej 1 część związku o wzorze 5 w 2000 części zawiesiny. Po upływie 3 dni pobrano z każdej sekcji po 30 liści soi i zbadano śmiertelność przędziorków. Wyniki podano w tablicy 5.

Tablica 5

Badany związek	% śmiertelności (średnia z 2 oznaczeń)
o wzorze 5	87,9
0,0-dwumetylo-S-/N-metylokarbamyllo/-metylodwutiofosforan (znany)	90,0

Przykład X. Zwalczanie zarazy ryżowej. Rośliny ryżu (odmiany Waseasahi) uprawiane oddzielnie w doniczkach o średnicy 9 cm zakażono w stadium trójlistnym zawieszoną zarodników zarazy ryżowej (*Pyricularia oryzae*). Po upływie 1 dnia każdą roślinę traktowano 7 ml roztworu badanego związku o stężeniu podanym w tablicy 6. Po trzydniowym okresie inkubacji liczono powstałe plamy w celu określenia skuteczności grzybobójczej danego związku. Rezultaty podano w tablicy 6.

Tablica 6

Badany związek	Stężenie składnika biologicznie czynnego (ppm)	Skuteczność grzybobójcza
o wzorze 4	500	80,1
o wzorze 6	500	98,6
o wzorze 5	500	100,0
o wzorze 9	500	93,2
0,0-dwumetylo-S-benzylotiofosforan (znany)	500	69,1
Octan fenylortęciowy (znany)	30	47,6
Próba kontrolna	—	0

Podaną w tablicy 6 skuteczność grzybobójczą obliczono z następującego wzoru:

$$\text{Skuteczność grzybobójcza} = \frac{\text{Liczba plam na powierzchniach nietraktowanych} - \text{Liczba plam na powierzchniach poddanych zabiegowi}}{\text{Liczba plam na powierzchniach nietraktowanych}} \times 100$$

Przykład XI. Fasolę w stadium dwulistnym, które osiągnięto po upływie 20 dni od momentu zasadzenia, zakażono dużą liczbą przedziorków (*Tetranychus telarius* Linné). Liście roślin zakażone przedziorkami zanurzano kolejno na 1 minutę w zawiesinach o różnych stężeniach sporządzonych przez rozcieńczenie wodą proszków zawierających związki o wzorach 13, 14, 16, 17 i 18. Następnie dodano wody, aby nie dopuścić do zwiędnięcia liści. Po upływie 48 godzin na podstawie ilości martwych i żywych przedziorków obliczono wartość LC_{50} . Wyniki prób obliczane w sposób podany w przykładzie V podano w tablicy 7.

Przykład VIII. Zwalczanie wołka ryżowego. Wołki ryżowe (*Callosobruchus chinensis* Linné) po upływie nie więcej niż 1 dnia od chwili ich wylęgu zanurzono na 1 minutę w emulsjach o różnym stężeniu, przygotowanych przez rozcieńczenie wodą koncentratów dających się emulgować zawierających związki o wzorach 12—15 i 17—19.

Nadmiar cieczy z powierzchni ciała wołków usuwano za pomocą bibuły filtracyjnej. Po upływie 24 go-

Tablica 7

Badany związek	LC_{50} (rozcieńczenie)
o wzorze 13	6000000
o wzorze 14	256000
o wzorze 16	1000000
o wzorze 17	3000000
o wzorze 18	4000000
o wzorze 88	17000000
o wzorze 89	450000
o wzorze 90	2000000
o wzorze 91	3000000
o wzorze 92	6000000
0,0-dwumetylo-S-(N-metylokarbamyl)-metylodwutiofosforan (znany)	500000
4,4'-dwuchlorodwubenzoilan etylu (znany)	100000
2,3-p-dioksano-S,S-bis/0,0-dwutiodwutiofosforan (znany)	1000000

dzin z liczby martwych i żywych wołków obliczono wartość LC_{50} . Uzyskane wyniki obliczone w sposób opisany w przykładzie V, podano w tablicy 8.

Tablica 8

Badany związek	LC_{50} (rozcieńczenie)
o wzorze 12	200000
o wzorze 13	300000
o wzorze 14	105000
o wzorze 15	180000
o wzorze 17	115000
o wzorze 18	210000
o wzorze 19	350000
o wzorze 88	410000
o wzorze 89	120000
o wzorze 90	270000
o wzorze 91	490000
o wzorze 92	600000
0,0-dwumetylo-0-3-metylo-4-nitrofenylotiofosforan (znany)	55000
0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylo)-dwutiofosforan (znany)	8800
0-etylo-0-p-nitrofenylofenylotiofosforan (znany)	10000

Przykład XIII. Badanie ostrej toksyczności w stosunku do myszy. Emulsje, przygotowane przez rozcieńczenie wodą koncentratów emulgujących zawierających związki o wzorach 17, 21, 23 i 25, podawano per os samcom myszy o wadze około 20 g. Z liczby martwych i żywych myszy obliczono wartość LD_{50} zgodnie z metodą Richfielda. Uzyskane wyniki podano w tablicy 9.

9
Tablica 9

Badany związek	LD ₅₀ (mg/kg)
o wzorze 17	80
o wzorze 21	100
o wzorze 23	121
o wzorze 25	500
0-etylo-0-p-nitrofenylofenylo- fosfonian (znany)	16
0,0-dwumetylo-0-4-nitrofenylo- tiofosforan (znany)	5

Przykład XIV. Fasolę hodowaną w doniczkach, będącą w stadium dwulistnym, które osiągnięto po upływie 20 dni od momentu zasadzenia, zakażono dużą liczbą przedziorków (*Tetranychus teralius* Linné). Rośliny zostały pojedynczo opylone za pomocą opylacza miechowego proszkiem do opylania zawierającym związki o wzorach 12, 16, 26, 27 i 33 w dawce po 1 kg substancji czynnej na 1 hektar.

Po opyleniu, rośliny zakażano przedziorkami po upływie różnej liczby dni, a następnie po upływie 48 godzin od momentu zakażenia ustalono indywidualnie procent martwych owadów. Wyniki podano w tablicy 10.

Tablica 10

Badany związek	% śmiertelności			
	po upływie 2 dni	po upływie 5 dni	po upływie 9 dni	po upływie 13 dni
o wzorze 12	100	99,2	83,4	53,4
o wzorze 16	100	95,3	92,1	61,2
o wzorze 26	100	92,4	81,3	70,3
o wzorze 27	100	93,8	79,2	61,2
o wzorze 33	100	92,4	76,0	38,4
0,0-dwumetylo-S-(N- metylokarbamyl)- metylodwutiofosforan (znany)	100	100	79,2	23,4
0,0-dwumetylo-0-4- nitrofenylo- tiofosforan (znany)	100	100	51,4	11,2

Przykład XV. Rośliny ryżu, w stadium rozwoju nowych pędów, uprawiano oddzielnie w doniczkach Wagnera. Na rośliny przyklejano jaja szkodnika żeru-
jącego na łodygach ryżu (*Chilo suppressalis* Walker), bezpośrednio przed wylęgiem. Po upływie 3 dni każdą roślinę opryskano 6 ml zawiesiny uzyskanej przez rozcieńczenie wodą proszków zawierających związki o wzorach 14, 17, 18 i 34, tak, aby w 2000 częściach zawiesziny zawarta była 1 część substancji czynnej. Po upływie kolejnych 3 dni łamano łodygi ryżowe i określano procent śmiertelności owadów. Wyniki podano w tablicy 11.

10
Tablica 11

Badany związek	% śmiertelności
o wzorze 14	96,3
o wzorze 17	93,4
o wzorze 18	98,2
o wzorze 34	99,2
0,0-dwumetylo-0-3-metylo-4- -nitrofenylo- tiofosforan (znany)	94,3
0,0-dwumetylo-0-4-nitrofenylo- tiofosforan (znany)	96,0

Przykład XVI. Wodę studzienną umieszczono w krystalizatorze o pojemności 500 ml. Do wody tej wprowadzono dojrzałe larwy moskitów (*Culex pipiens pallens* Coquillett) i dodawano oddzielnie różne ilości granulek zawierających związki o wzorach 15, 19, 20, 26, 28, 29, 30, 32 i 33. Po upływie 24 godzin obliczano wartość LC₅₀ na podstawie liczby martwych i żywych larw. Uzyskane wyniki obliczone w sposób opisany w przykładzie V, podano w tablicy 12.

Tablica 12

Badany związek	LC ₅₀ (części na milion)
o wzorze 15	0,02
o wzorze 19	0,03
o wzorze 20	0,09
o wzorze 26	0,009
o wzorze 28	0,003
o wzorze 29	0,01
o wzorze 30	0,03
o wzorze 32	0,049
o wzorze 33	0,089

Przykład XVII. Pole, na którym rośliny soi w stadium kwitnienia zakażono dużą ilością przedziorków (*Tetranychus telarius* Linné), podzielono na sekcje po 33 m². Sekcje te opryskano oddzielnie emulsjami uzyskanymi przez rozcieńczenie wodą koncentratów dających się emulgować, zawierających związki o wzorach 15, 19, 20, 24, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 35, 36 i 37 stosując takie rozcieńczenie, aby 1 część substancji czynnej zawarta była w 2000 części zawiesziny. Po upływie 3 dni z każdej sekcji pobrano po 30 liści soi i określono procent śmiertelności owadów.

Wyniki obserwacji podano w tablicy 13.

Przykład XVIII. Zwalczanie zarazy ryżowej. Rośliny ryżu (odmiany Waseasahi), uprawiane oddzielnie w doniczkach o średnicy 9 cm do stadium trójlistnego, zakażono zawiesziną zarodników zarazy ryżowej (*Pyricularia oryzae*). Po upływie 1 dnia każdą roślinę oddzielnie opryskano roztworem związku o podanym stężeniu, w ilości po 7 ml. Po 4-dniowym okresie inkubacji liczono liczbę wytworzonych plam w celu ustalenia skuteczności grzybobójczej każdego badanego związku. Uzyskane wyniki podano w tablicy 14.

11
Tablica 13

Badany związek	% śmiertelności (średnia z 2 sekcji)
o wzorze 15	100,0
o wzorze 19	100,0
o wzorze 20	100,0
o wzorze 24	92,3
o wzorze 26	95,2
o wzorze 28	99,7
o wzorze 29	87,0
o wzorze 30	100,0
o wzorze 31	98,2
o wzorze 32	91,3
o wzorze 35	92,4
o wzorze 36	90,7
o wzorze 37	96,4
0,0-dwumetylo-S-(N-metylo- karbamilo)-metylodwutiofosfo- ran (znany)	90,0

Tablica 14

Badany związek	Stężenie składni- ka biologicznie czynnego (ppm)	Skuteczność grzybobójcza
o wzorze 14	1000	87,1
o wzorze 17	1000	86,4
o wzorze 22	1000	89,3
o wzorze 26	1000	99,5
o wzorze 27	1000	90,8
o wzorze 28	1000	92,7
o wzorze 29	1000	89,5
o wzorze 37	1000	97,2
Wzorzec: 0,0-dwuetylo-S- benzylotiofosforan (znany preparat Kitazin)	1000	78,6
Wzorzec: Octan fenylortęciowy	30	47,7
Próba kontrolna	0	0

Skuteczność grzybobójczą obliczano ze wzoru podanego w przykładzie X.

Przykład XIX. Skuteczność owadobójcza w stosunku do skoczków (*Laoclephex Striatellus* Fallen). Sadzonki ryżu (wysokość 15—20 cm), po upływie 15 dni od momentu wykiełkowania, zanurzano oddzielnie na 1 minutę do emulsji, uzyskanych przez rozcieńczenie wodą do podanych stężeń koncentratów emulgujących zawierających związki o wzorach 13, 17, 22, 26 i 34.

Sadzonki ryżu, wysuszone na powietrzu, umieszczano oddzielnie w rurach szklanych, do których wpuszczano również po 20—30 osobników skoczka (*Laoclephex Striatellus* Fallen), a następnie rury nakrywano gazą. Po upływie 24 godzin, w sposób opisany w przykładzie V obliczano wartość LC_{50} .

Wyniki podano w tablicy 15.

12
Tablica 15

Badany związek	LC_{50} (rozcieńcze- nie)
o wzorze 13	512000
o wzorze 17	128000
o wzorze 22	32000
o wzorze 26	48000
o wzorze 34	50000

Przykład XX. Fasolę w stadium dwulistnym, po upływie 20 dni od momentu zasadzenia zakażono dużą liczbą przedziorków (*Tetranychus telarius* Linné). Liście fasoli zakażone przedziorkami zanurzano oddzielnie na okres 1 minuty w zawiesinach przygotowanych przez rozcieńczenie wodą proszków zawieszinowych zawierających związki o wzorach 38—40, 44—47 i 49—60. Po upływie 48 godzin obliczono wartość LC_{50} na podstawie liczby martwych i żywych owadów.

Uzyskane rezultaty podano w tablicy 16.

Tablica 16

Badany związek	LC_{50} (rozcieńczenie)
o wzorze 38	12000000
o wzorze 39	540000
o wzorze 40	50000
o wzorze 44	1000000
o wzorze 45	1000000
o wzorze 46	11000
o wzorze 47	330000
o wzorze 49	80000
o wzorze 50	15000
o wzorze 51	150000
o wzorze 52	60000
o wzorze 53	90000
o wzorze 54	1200000
o wzorze 55	900000
o wzorze 56	1000000
o wzorze 57	70000
o wzorze 58	90000
o wzorze 59	83000
o wzorze 60	400000

Przykład XXI. Fasolę w stadium dwulistnym, po upływie 20 dni od momentu zasadzenia, zakażono dużą liczbą przedziorków (*Tetranychus telarius* Linné). Liście fasoli zakażone przedziorkami zanurzano oddzielnie na okres 1 minuty do zawiesin uzyskanych przez rozcieńczenie wodą proszków zawierających związki o wzorach 61—65, 67, 70 i 72. Następnie dodano wody, aby nie dopuścić do zwiednięcia liści. Po upływie 48 godzin obliczano liczbę żywych i martwych owadów. Wartość LC_{50} obliczano w sposób opisany w przykładzie V. Wyniki podano w tablicy 17.

Przykład XXII. Test zanurzeniowy w odniesieniu do wołki (*Callosobruchus chinensis* Linné), po upływie nie więcej niż 1 dnia od chwili ich wylęgu zanurzano na okres 1 minuty w emulsjach uzyskanych przez rozcieńczenie wodą koncentratów emulgujących zawierających związki o wzorach 61, 63 i 64. Nadmiar

13
Tablica 17

Badany związek	LC ₅₀
o wzorze 61	4000000
o wzorze 62	1250000
o wzorze 63	460000
o wzorze 64	340000
o wzorze 65	100000
o wzorze 67	2000000
o wzorze 70	1000000
o wzorze 72	350000
0,0-dwumetylo-S-(N-metylokarbamyl)- -metylodwutiofosforan (znany)	500000
4,4'-dwuchlorodwubenzoilan etylu (znany)	100000
2,3-p-dioksano-S,S-bis-(0,0-dwuety- lodwutiofosforan) (znany)	1000000

cieczy usuwano z powierzchni ciała owadów za pomocą bibuły filtracyjnej. Po upływie 24 godzin obliczano wartość LC₅₀ w sposób opisany w przykładzie V. Wyniki podano w tablicy 18.

Tablica 18

Badany związek	LC ₅₀ (rozcieńczenie)
o wzorze 61	108000
o wzorze 63	108000
o wzorze 64	135000
0,0-dwumetylo-0-3-metylo-4-nitro- fenylotiofosforan (znany)	55000
0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksy)- etylodwutiofosforan (znany)	8800
0-etylo-0-p-nitrofenylofenylotio- fosfonian (znany)	10000

Przykład XXIII. Fasolę hodowaną w doniczkach, po upływie 20 dni od momentu zasadzenia, zakażono w stadium dwulistnym dużą liczbą przedziorków (*Tetranychus telarius* Linné). Rośliny opylano oddzielnie, za pomocą opylacza miechowego, proszkiem zawierającym związki o wzorach 61—69, stosując 1 kg substancji czynnej na 1 hektar. Po upływie różnej liczby dni rośliny zakażano przedziorkami i liczbę martwych owadów określano po upływie 48 godzin od momentu zakażenia. Uzyskane rezultaty podano w tablicy 19.

Przykład XXIV. Rośliny ryżu w stadium tworzenia się nowych pędów uprawiano oddzielnie w doniczkach Wagnera. Na roślinach przyklejono jaja szkodnika żerującego na łodygach ryżu (*Chilo suppressalis* Walker) bezpośrednio przed ich wylęgiem. Po upływie 3 dni opryskano po 6 ml zawiesin uzyskanych przez rozcieńczenie wodą proszków zawierających związki o wzorach 61—65, 68 i 71 stosując takie rozcieńczenie aby 1 część substancji czynnej zawarta była w 2000 części zawiesiny. Po upływie kolejnych 3 dni łamano łodygi ryżu, obliczano żywe i martwe szkodniki, a na tej podstawie procent śmiertelności. Rezultaty podano w tablicy 20.

14
Tablica 19

5	Badany związek	% śmiertelności			
		Po upływie 2 dni	Po upływie 5 dni	Po upływie 9 dni	Po upływie 13 dni
10	o wzorze 61	100	100	100	77,4
	o wzorze 62	100	100	100	83,2
	o wzorze 63	100	100	100	91,4
	o wzorze 64	100	100	99,4	77,8
	o wzorze 65	100	100	100	76,4
15	o wzorze 66	100	100	91,3	71,9
	o wzorze 67	100	100	98,2	83,4
	o wzorze 68	100	100	99,5	91,2
	o wzorze 69	100	100	100	90,4
20	0,0-dwumetylo-S-(N-metylokarbamyl)- -lo)-metylodwutio- fosforan (znany)	100	100	79,2	23,4
	0,0-dwumetylo-0-4- nitrofenylotiofos- foran (znany)	100	100	51,4	11,2

Tablica 20

30	Badany związek	% śmier- telności
35	o wzorze 61	81,4
	o wzorze 62	95,3
	o wzorze 63	91,8
	o wzorze 64	92,6
	o wzorze 65	94,4
	o wzorze 68	91,4
	o wzorze 71	96,7
40	0,0-dwumetylo-0-3-metylo-4-nitro- -fenylotiofosforan (znany)	94,3
	0,0-dwumetylo-0-4-nitrofenylo- tiofosforan (znany)	96,0

Przykład XXV. Fasolę, w stadium dwulistnym po upływie 20 dni od momentu zasadzenia zakażono dużą liczbą przedziorków (*Tetranychus telarius* Linné). Liście roślin zakażone przedziorkami zanurzano oddzielnie na okres 1 minuty w zawiesinach o różnych stężeniach przygotowanych przez rozcieńczenie wodą proszków zawierających związki o wzorach 73—87. Następnie dodawano wody w celu niedopuszczenia do zwędnięcia liści. Po upływie 48 godzin wartość LC₅₀ w sposób opisany w przykładzie V. Wyniki podano w tablicy 21.

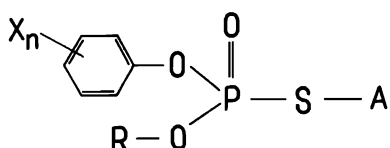
Tablica 21

60	Badany związek	LC ₅₀
65	o wzorze 73	200000
	o wzorze 74	210000
	o wzorze 75	340000
	o wzorze 76	180000

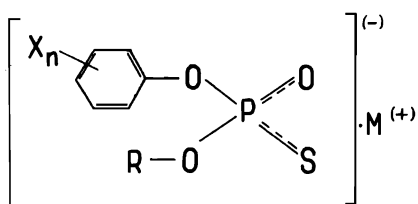
Badany związek	LC ₅₀
o wzorze 77	44000
o wzorze 78	250000
o wzorze 79	94000
o wzorze 80	220000
o wzorze 81	50000
o wzorze 82	60000
o wzorze 83	150000
o wzorze 84	40000
o wzorze 85	20000
o wzorze 86	70000
o wzorze 87	180000

Zastrzeżenie patentowe

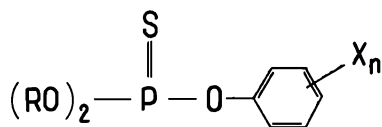
Środek owadobójczy i grzybobójczy, **znamienny tym**,
 5 że oprócz obojętnego nośnika i znanych dodatków zawiera jako czynny składnik fosforotiolan o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—4
 10 atomach węgla, A oznacza rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla, X oznacza atom wodoru lub chlorowca albo rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, a n
 15 oznacza liczbę całkowitą 1—5.



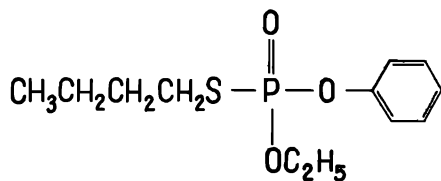
Wzór 1



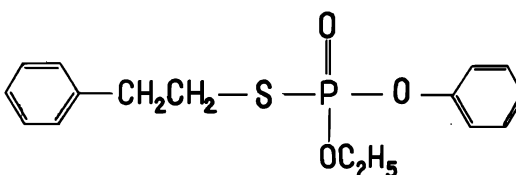
Wzór 2



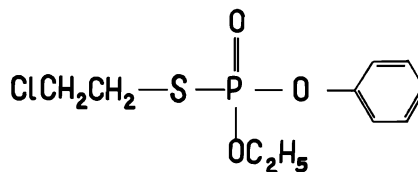
Wzór 3



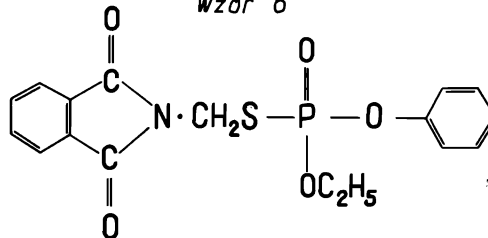
Wzór 4



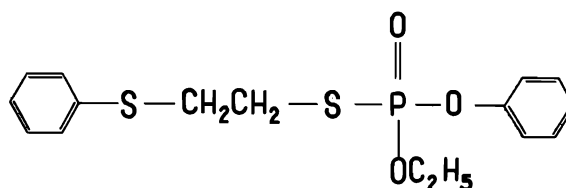
Wzór 5



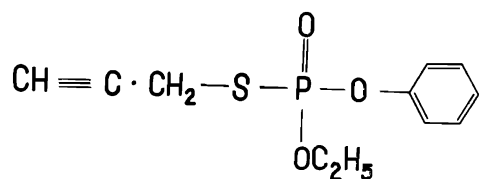
Wzór 6



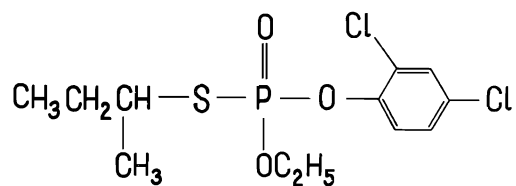
Wzór 7



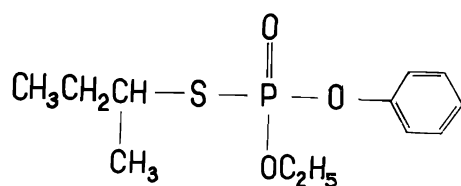
Wzór 8



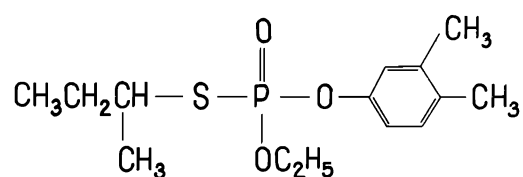
Wzór 9



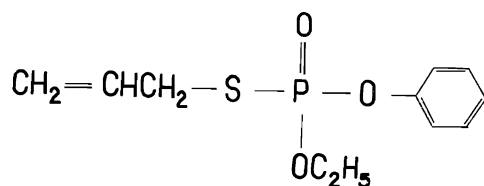
Wzór 13



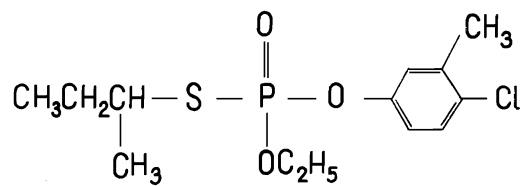
Wzór 10



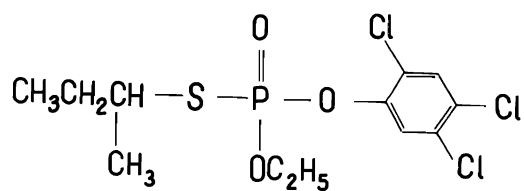
Wzór 14



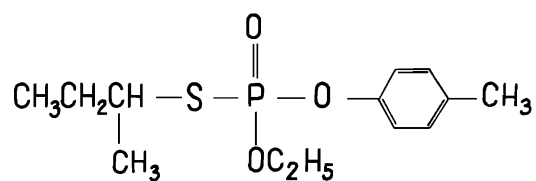
Wzór 11



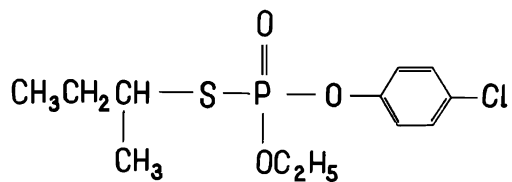
Wzór 15



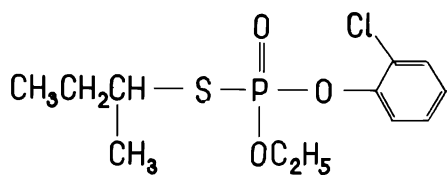
Wzór 12



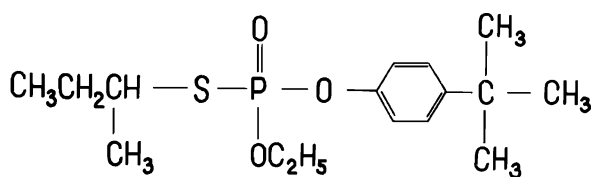
Wzór 16



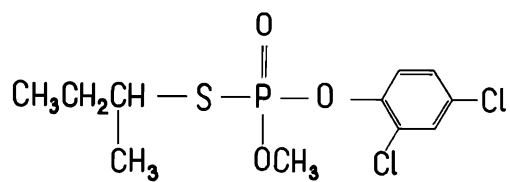
Wzór 17



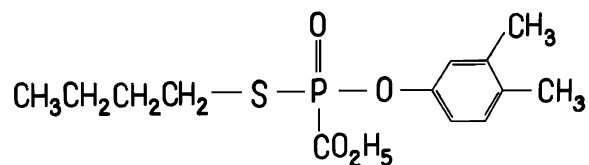
Wzór 18



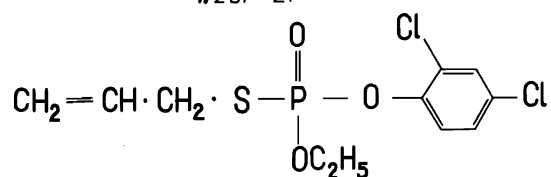
Wzór 19



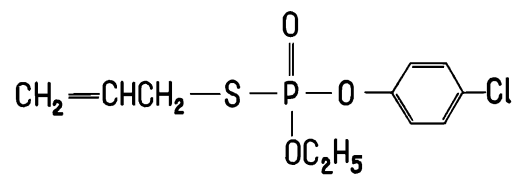
Wzór 20



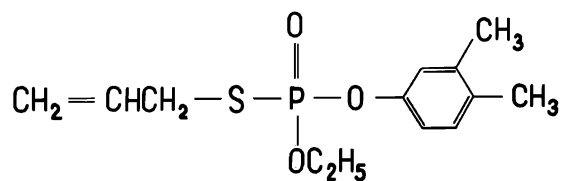
Wzór 21



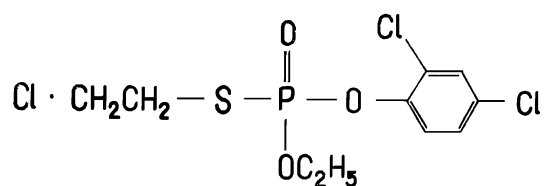
Wzór 22



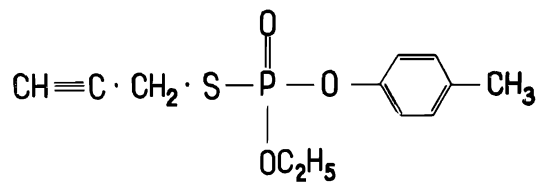
Wzór 23



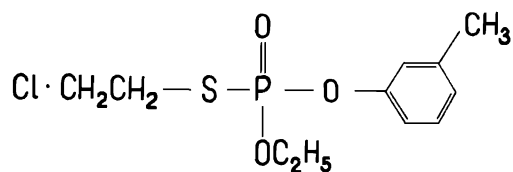
Wzór 24



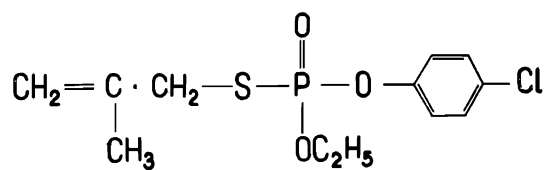
Wzór 25



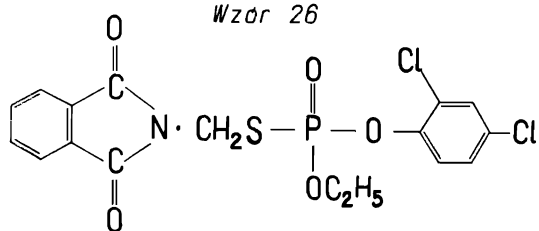
Wzór 29



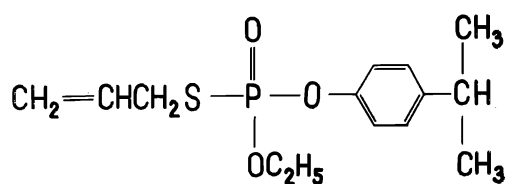
Wzór 26



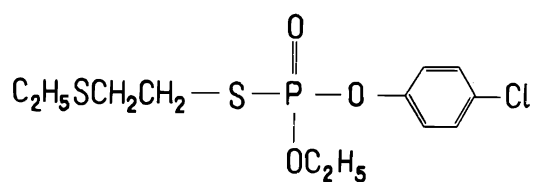
Wzór 30



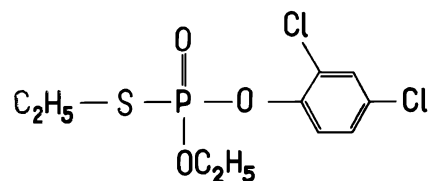
Wzór 27



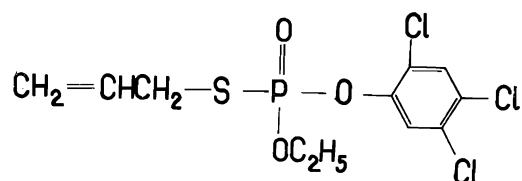
Wzór 31



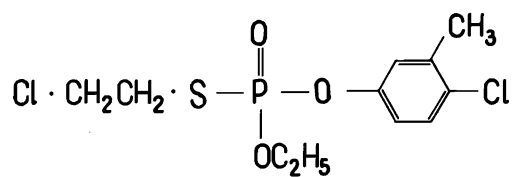
Wzór 28



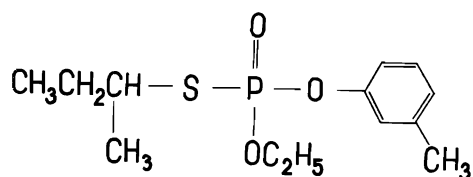
Wzór 32



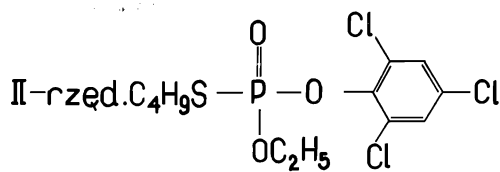
Wzór 33



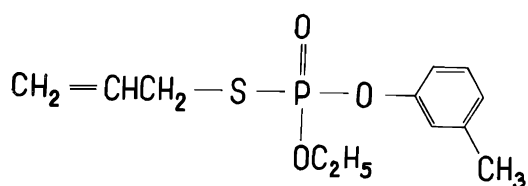
Wzór 37



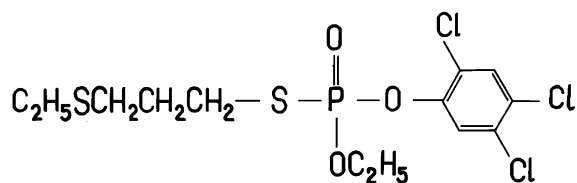
Wzór 34



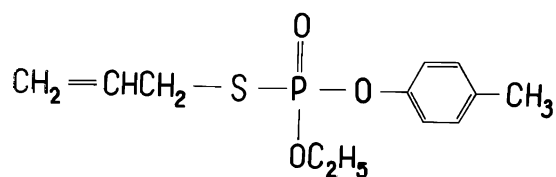
Wzór 38



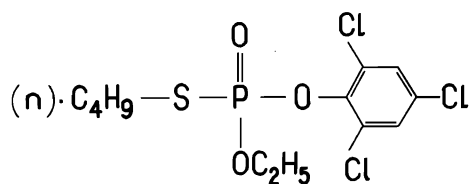
Wzór 35



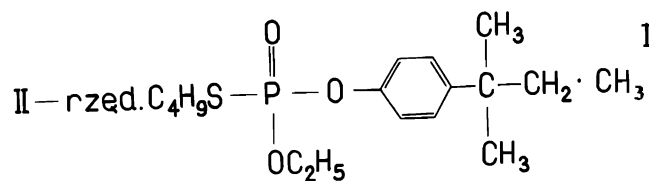
Wzór 39



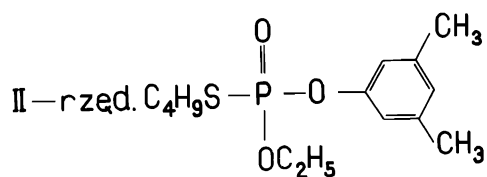
Wzór 36



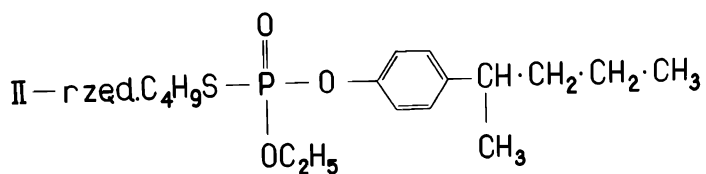
Wzór 40



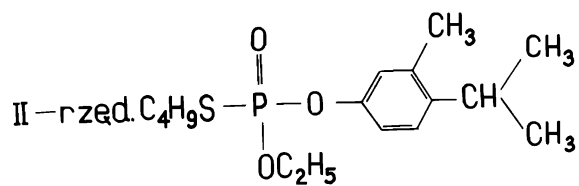
Wzór 41



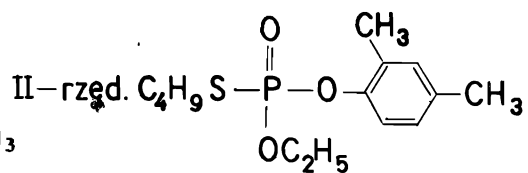
Wzór 42



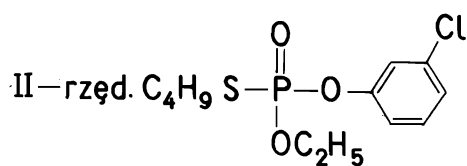
Wzór 43



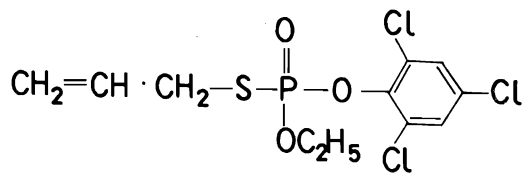
Wzór 44



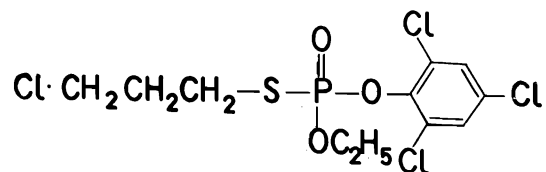
Wzór 45



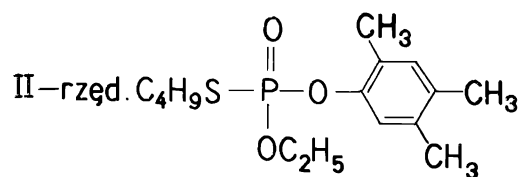
Wzór 46



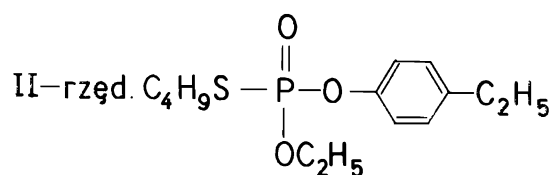
Wzór 47



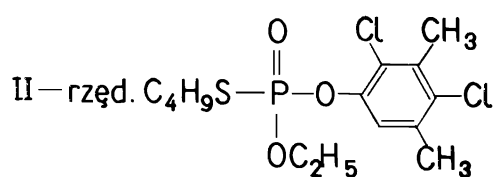
Wzór 48



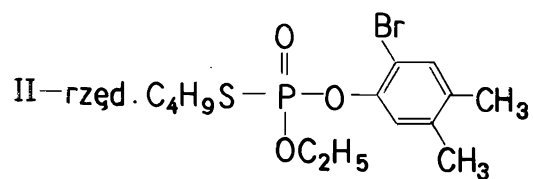
Wzór 49



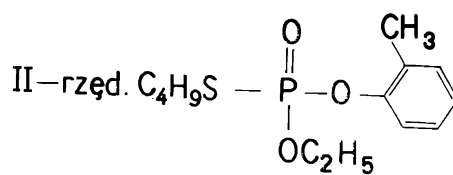
Wzór 50



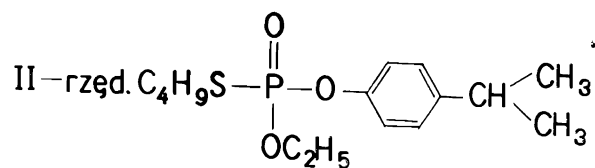
Wzór 51



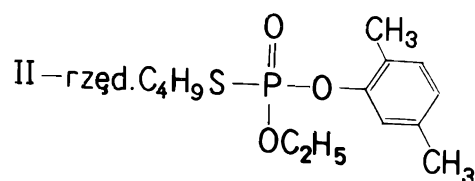
Wzór 52



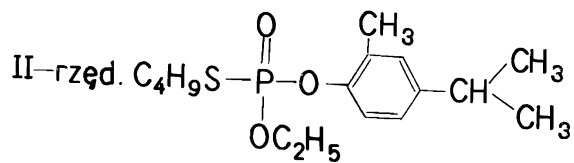
Wzór 53



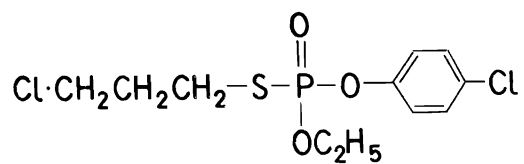
Wzór 54



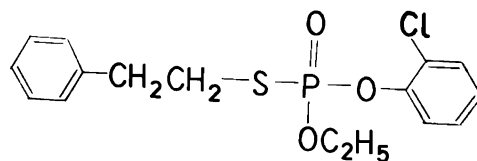
Wzór 55



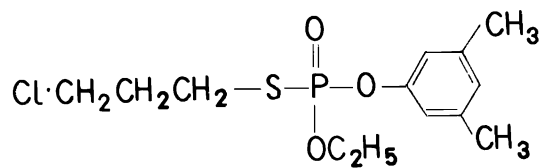
Wzór 56



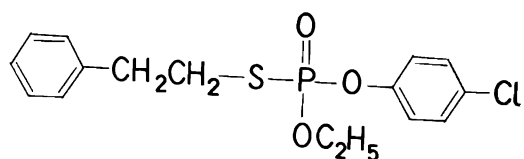
Wzór 57



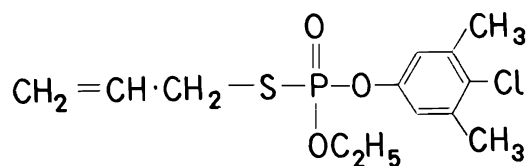
Wzór 61



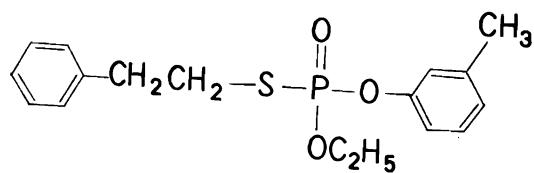
Wzór 58



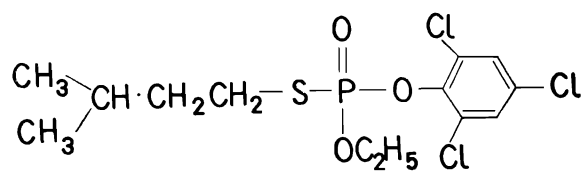
Wzór 62



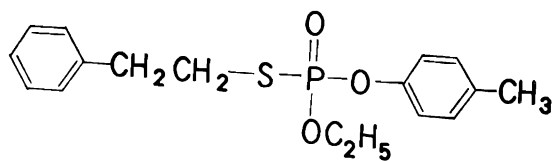
Wzór 59



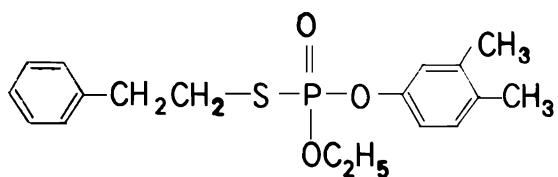
Wzór 63



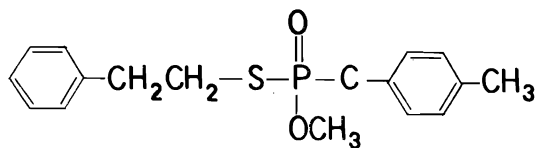
Wzór 60



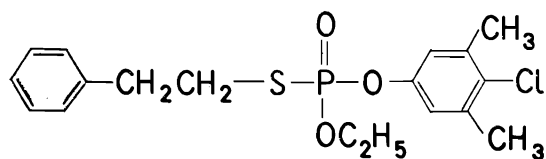
Wzór 64



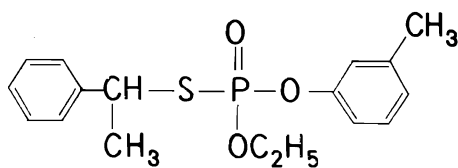
Wzór 65



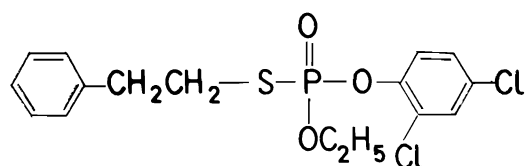
Wzór 69



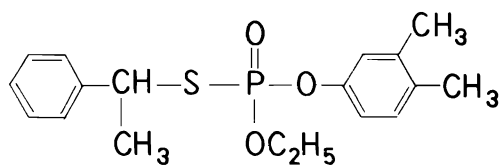
Wzór 66



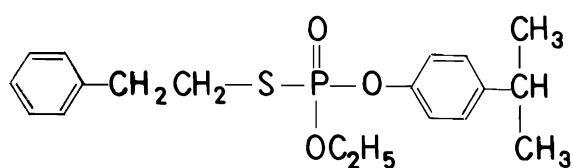
Wzór 70



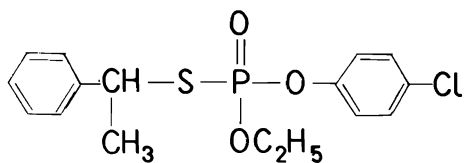
Wzór 67



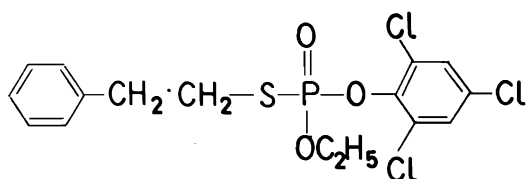
Wzór 71



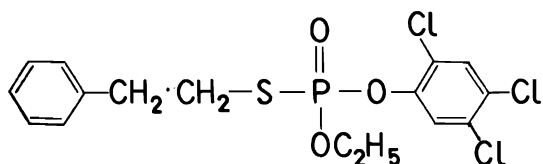
Wzór 68



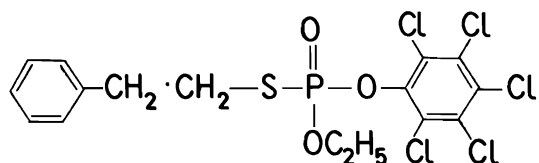
Wzór 72



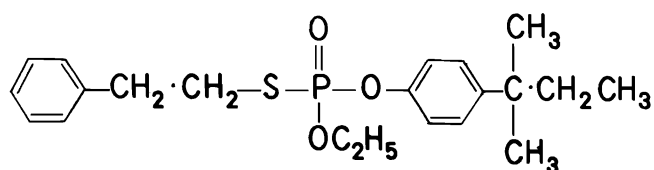
Wzór 73



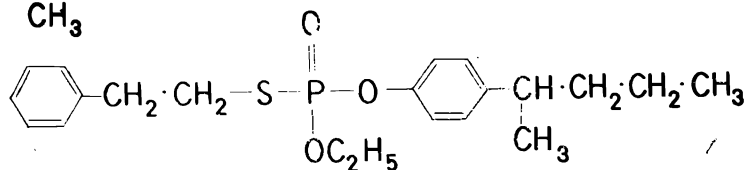
Wzór 74



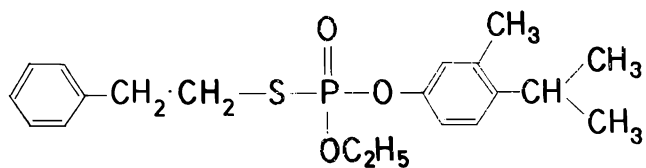
Wzór 75



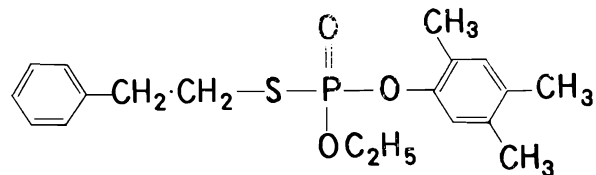
Wzór 76



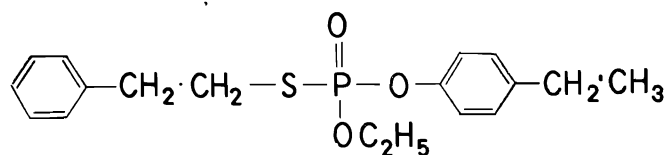
Wzór 77



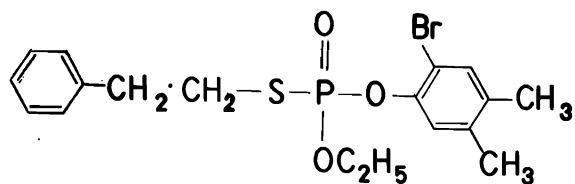
Wzór 78



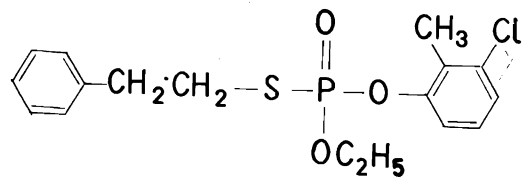
Wzór 79



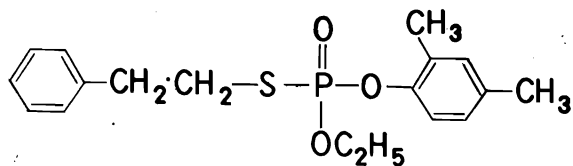
Wzór 80



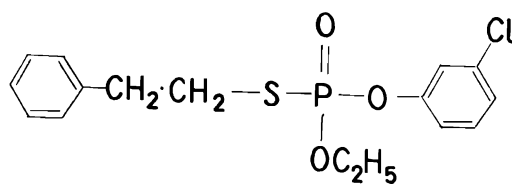
Wzór 81



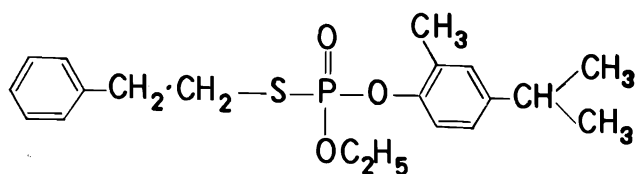
Wzór 85



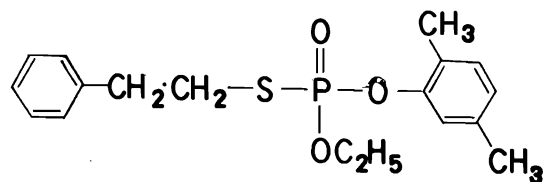
Wzór 82



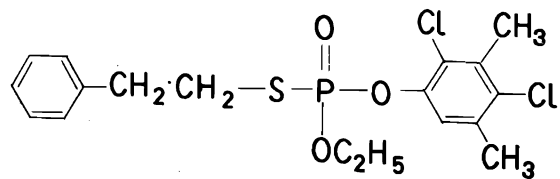
Wzór 86



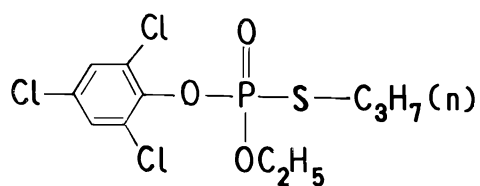
Wzór 83



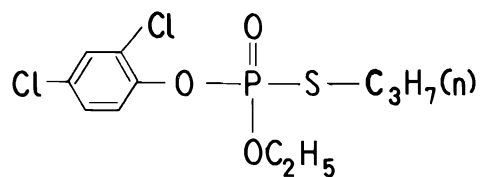
Wzór 84



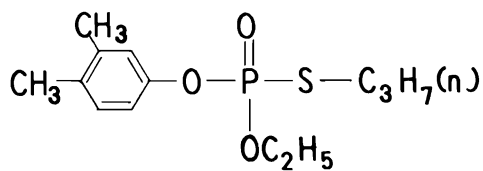
Wzór 87



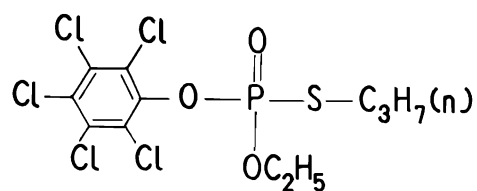
Wzór 88



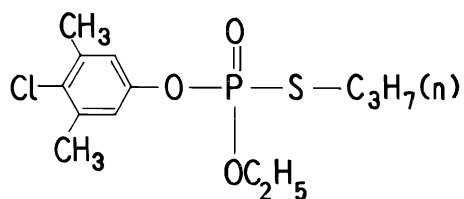
Wzór 91



Wzór 89



Wzór 92



Wzór 90