

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 401

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 31.VII.1968 (P 128 393)

Pierwszeństwo: 01.VIII.1967 Niemiecka
Republika Fe-
deralna

Opublikowano: 25.X.1972

KI. 45I, 9/36

MKP A01n 9/36

UKD

Współtwórcy wynalazku: Karl-Julius Schmidt, Ingeberg Hammann, Gün-
ter Unterstenhöfer

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer, Aktiengesellschaft, Leverkus-
sen (Niemiecka Republika Federalna)

Środek owadobójczy i roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i roztoczobójczy, którego składnikiem biologicznie czynnym są nowe estry 3-hydroksy-benzo-1,2,4-triazynowe kwasów fosforowych, fosfonowych, tionofosforowych lub tionofosfonowych.

Opis patentowy NRF nr 927 270 podaje, że estry kwasów tionofosforowych i N-metylobenzazimidów, a opis patentowy NRF nr 1 115 738, że acykliczne i cykliczne estry chinoksalino-2,3-tiofosforowe stosuje się ze względu na ich dobre właściwości owadobójcze i roztoczobójcze jako środki do zwalczania szkodników.

Wadą estrów chinoksalino-2,3-tiofosforowych jest ich mała skuteczność przeciwko odpornym na chemikalia rodzajom przedziorkowatych oraz trudności przy ich wytwarzaniu w skali technicznej.

Stwierdzono, że estry benzo-1,2,4-triazynyl-3-owe kwasów fosforowych tionofosforowych, fosforowych lub tionofosforowych o wzorze ogólnym 1, w których R i R' oznaczają niższe rodniki aklilowe o 1—4 atomach węgla, przy czym R' może ponadto oznaczać niższy rodnik alkoksylowy lub fenyłowy, X oznacza atom tlenu lub siarki, wykazują silne właściwości owadobójcze i roztoczobójcze.

Odnoszą one doskonałym działaniem przeciwko tnącym i ssącym owadom, kleszczom a zwłaszcza przeciwko odpornym na chemikalia przedziorkowatym, przy tym wykazują tylko nieznaczny toksycyzm w stosunku do ciepłokrwistych i roślin.

2

Działanie następuje szybko i utrzymuje się długo. Dlatego można je stosować z dobrym wynikiem w ochronie roślin do zwalczania szkodliwych owadów tnących i ssących oraz dwuskrzydłych i roztoczy (Acarina).

Do ssących owadów należą głównie mszyce (Aphidae) jak mszyca brzoskwiniowa (*Mysus persicae*), mszyca trzmielowo-burakowa (*Doralis fabae*), mszyca czeremchowo-zbożowa (*Rhopalosiphum padi*), mszyca grochowa (*Macrosiphum pisi*) mszyca baldaszkowo-ziemniaczana (*Macrosiphum solanifolia*), dalej mszyca porzeczkowa (*Cryptomyzus korschelti*), mszyca zielona jabłoniowa (*Sappaphis mali*), mszyca śliwowo-trzcinowa (*Hyalopterus arundinis*), mszyca wiśniowo-przytuliowa (*Myzus cerasi*); czerwcowate (*Coccinea*), np. tarcznik deandrowiec (*Aspidiotus hederae*), *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus maritimus*; przylżeńce (*Thysanoptera*) jak *Hercinothrips femoralis* i pluskwiki jak przykładowo płaszczyniec burakowy (*Piesma quadrata*), pluskwiak bawełniany (*Dysdercus indermedius*), pluskwa domowa (*Cimex lectularius*), *Rhodnius prolixus*, *Triatoma infestans*; pierwotniki jak *Euscelis bilobatus* i *Nephotettix bipunctatus*.

Z owadów tnących należy wymienić przede wszystkim gąsienice motyli (*Lepidoptera*) jak tanieś krzyżowiaczek (*Plutella maculipennis*) brudnica nieparka (*Lymantria dispar*), *Euproctis chrysorrhoea*, prządka pierściennica (*Malacosoma neustria*), dalej piętnówka kapustówka (*Memestra*

brassicae) i zbożówka (*Agrotis segetum*), bielinek kapustnik (*Pieris brassicae*), piędzik przedzimek (*Cheimatobia brumata*), zwójka zieloneczka (*Tortrix viridana*) *Laphygma frugiperda*, *Prodenia litura*, dalej namiotnik owocowy (*Hyponomeuta padella*), molik mączny (*Ephestia Kühniella*) *moll*, barcik (*Galleria mellonella*).

Ponadto do tnących owadów zaliczają się chrząszcze (Coleoptera) np. wołek zbożowy (*Sitophilus granarius*: *Calandra granaria*), stonka ziemniaczana (*Leptinotarsa decemlineata*), koldunika zielona (*Gastrophysa viridula*), żaczka chrzanówka (*Phaedon cochleariae*), słodyszek rzepakowy (*Meligethes aeneus*), kistniak maliniak (*Eyturus tomentosus*), strąkowiec fasolowy (*Bruchidius Acanthoscelides obtectus*), skórnikowate (*Dermestes frischeri*), skórek zbożowiec (*Trogoderma granarium*), trojszyk ulec (*Tribolium castaneum*), wołek ryżowy (*Calandra* lub *Sitophilus zeamais*), żywiak chlebowiec (*Stegobium paniceum*), mącznik młynarek (*Tenebrio molitor*), spierze surynamski (*Oxyzaepphilus aurinamensis*), dalej gatunki żyjące w glebie np. drutowce (*Agriotes spec*) i pędraki chrabaszka (*Melolontha melolontha*) karaluchy jak *Blattella germanica*, *Periplaneta americana*, *Laucophaea* lub *Rhyparobia madeirae*, *Blatta orientalis*, *Blabures giganteus* i *Blaberus fuscus* oraz *Henschoutedenia flexivitta*, dalej prostoskrzydłe np. świerszcz domowy (*Gryllus domesticus*), termity jak termity ziemne (*Reciculitermes flavipes*) i błonoskrzydłe jak mrówkowate przykładowo mrówka czarna (*Lasius niger*).

Dwuskrzydłe obejmują głównie krótkoczułkie jak wywiltyna kariówka (*Drosophila melanogaster*) owocanka południówka (*Ceratitis capitata*), mucha domowa (*Musca domestica*), *Fannia canicularis*, *Phormia aegina*, *Calliphora erythrocephala*, mucha kłujka (*Stomoxys calcitrans*), dalej długoczułkie np. komary jak *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* i komar widliszek (*Anopheles stephensi*).

Do roztoczy (acari) należą zwłaszcza przedziorkowate (*Tetranychidae*) jak przedziorek chmielowiec (*Tetranychus telarius*-*Tetranychus althaeae* lub *Tetranychus urticae*) i przedziorek owocowiec (*Paratetranychus pilosus* — *Panonychus ulmi*), szpecielowate np. szpeciel porzeczkowy (*Eriopyes ribis*), roztocza różnopazukowate (*Torsonemudy*) przykładowo *Hemitarsonemus latus* oraz roztocz truskawkowiec (*Tarsonemus pallidus*), ponadto kleszcze jak kleszcz skórnik (*Ornithodoros moubata*).

W zależności od celu stosowania nowe substancje można przeprowadzić w znane zestawy takie jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty, granulaty. Zestawy wytwarza się znany sposobem, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub stałymi nośnikami ewentualnie przy zastosowaniu powierzchniowo czynnych środków jak emulgatory i/lub dyspergatory, przy czym w przypadku użycia wody jako rozcieńczalnika, ewentualnie stosuje się rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki głównie stosuje się: związki aromatyczne (np. chlorobenzeny), parafiny (np. frakcje ropy

naftowej), alkohole (np. metanol, butanol), silne polarne rozpuszczalniki jak **sulfotlenek dwumetylowy** oraz woda, jako stałe nośniki stosuje się: naturalne mączki mineralne (np. kaoliny, tlenki glinu, talk, kreda) i syntetyczne mączki nieorganiczne (np. wysokodispersyjny kwas krzemowy, krzemiany), jako emulgatory stosuje się: anionowe emulgatory jak **ester polioksyetyleny i kwasu tłuszczowego, etery polioksyetyleny i alkoholu tłuszczowego**, np. eter **alkiloarylopoliglikolowy**, **alkilosulfoniany i arylosulfoniany**, jako **dyspergatory** stosuje się: np. ligninę ługi posiarczynowe i metylcelulozę. Substancje czynne według wynalazku mogą być zawarte w zestawach w **mieszaniu** z innymi znanymi substancjami czynnymi. Zestawy zawierają przeważnie 0,1—95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5—90% wagowych substancji czynnej.

Stężenia substancji czynnych mogą zmieniać się w szerokich granicach. Przeważnie stosuje się stężenia 0,0001%—20%, korzystnie 0,01—5%.

Substancje czynne można stosować same lub w postaci zestawów lub przygotowanych z nich preparatów takich jak gotowe roztwory, emulgujące się koncentraty, emulsje, zawiesiny, proszki zwilżane, pasty, proszki rozpuszczalne, środki do opylania i granulaty.

Stosowanie przeprowadza się zwykłym sposobem, np. przez polewanie opryskiwanie, rozpylanie mgławicowe, odymianie, rozsiewanie, rozpylanie i gazowanie. Nowe estry o wzorze 1 wytwarza się przez reakcję znanej 3-hydroksy-benzo-1,2,4-triazyny o wzorze 2 z halogenkami kwasów fosforowych, fosfonowych, tionofosforowych lub tionofosfonowych o wzorze 3, w którym R, R' i X mają wyżej podane znaczenie a Hal oznacza atom chlorowca.

Reakcję tą objaśnia załączony schemat, w którym symbole R, R', X i Hal mają wyżej podane znaczenie.

Przy tym korzystnie R oznacza niższe grupy alkilowe o 1—3 atomach węgla jak rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy lub izopropylowy, R' jest równe RO lub oznacza metyl, etyl, n-i izopropyl, lub fenyl, X oznacza atom siarki, a Hal oznacza atom chloru lub bromu.

Reakcję przeprowadza się korzystnie przy zastosowaniu odpowiednich rozpuszczalników lub rozcieńczalników. Praktycznie można stosować jako rozpuszczalniki i rozcieńczalniki wszystkie obojętne organiczne rozpuszczalniki lub ich mieszaniny jak węglowodory, np. benzyna, benzen, toluen, chlorobenzen, ksylen, etery przykładowo eter etylowy i butylowy, dioksan, ponadto ketony, np. aceton keton metylowo etylowy, keton metylowo-izopropylowy i keton metylowo-izobutyłowy. Zwłaszcza przydatne są niskowrzące alkohole alifatyczne przykładowo metanol, etanol oraz przede wszystkim nitryle, np. acetonitryl, propionitryl, ponadto dwumetylo-nitryle np. acetonitryl, propionitryl, ponadto dwumetyloformamid. Również korzystnie otrzymuje się środki według wynalazku w obecności środków wiążących kwasy, przy czym można praktycznie stosować wszystkie znane środki wiążące kwasy. Szczególnie nadają

się alkoholany i węglany metali alkalicznych jak metylan lub etylan potasu i sodu, węglan sodu i potasu, ponadto trzeciorzędowe aromatyczne lub heterocykliczne aminy, np. trójetyloamina, dwumetyloanilina lub pirydyna.

Temperatura reakcji może zmieniać się w szerokich granicach. Przeważnie pracuje się w temperaturze 20–120°C (lub temperaturze wrzenia mieszaniny), korzystnie w temperaturze 40–80°C.

Materiały wyjściowe wprowadzone do reakcji oraz środki pomocnicze (środki wiążące kwasy) stosuje się przeważnie w ilościach stechiometrycznych. Po przereagowaniu składników wyjściowych korzystnie ogrzewa się dalej mieszaninę, ewentualnie mieszając w ciągu dłuższego czasu (około 1/2–3 godzin) w celu doprowadzenia do końca reakcji. Tak postępując otrzymuje się produkty według wynalazku z doskonałą wydajnością.

Otrzymane estry 3-hydroksy-benzo-1,2,4-triazynowe kwasów fosforowych lub tionofosforowych, fosfonowych, tonofosfonowych stanowią przeważnie bezbarwne kryształy o ostrej temperaturze topnienia, które w razie potrzeby można oczyścić jeszcze przez przekrystalizowanie ze zwykłych rozpuszczalników.

Niektóre z nich otrzymuje się w postaci bezbarwnych lub najwyżej żółto zabarwionych, lepkich olejów nierozpuszczalnych w wodzie, destylujących z rozkładem, które można jednak uwolnić od resztek lotnych składników przez tak zwane „dodestylowanie” to jest dłuższe ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem przy umiarkowanie podwyższonej temperaturze, a tym samym oczyścić. Dla ich bliższej charakterystyki oznacza się współczynnik załamania.

Przykłady I–V wyjaśniają bliżej sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład I. Mieszaninę składającą się z 45 g (0,3 mola) 3-hydroksy-benzo-1,2,4-triazyny, 42 g węglanu potasu i 750 ml acetonitrylu ogrzewano do wrzenia w ciągu 1 godziny. Następnie w kropło do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze wrzenia 52,0 g chlorku kwasowego estru 0,0-dwuetylowego kwasu fosforowego, ogrzewano dalej w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną, ochłodzono i wylano do wody. Produkt wytrącający się w postaci oleju rozpuszczono w benzenie, benzenowy roztwór przemyto 1n KOH, po czym kilkakrotnie wodą. Fazę organiczną suszono nad siarczanem sodu i usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Po przekrystalizowaniu pozostałości z mieszaniny benzen-ligroina otrzymano 76 g, co odpowiada 90% wydajności teoretycznej, estru 0,0 - dwuetylowo-0-(benzo-1,2,4-triazynylo-3-wego) kwasu fosforowego o wzorze 7. Temperatura topnienia estru wyniosła 46–47°C.

Analiza: Obliczono dla $C_{11}H_{14}N_3O_4P$ (ciężar cząsteczkowy 283,2) N 14,83%, P 10,96%, stwierdzono N 14,93%, P 11,19%.

Przykład II. Rozpuszczono 44 g (0,3 mola) 3-hydroksy-benzo-1,2,4-triazyny i 31 g trójetyloaminy w temperaturze 50–60°C w 100 ml dwumetyloformamidu i dodano do tego roztworu 57 g

(0,3 mola) chlorku kwasowego estru 0,0-dwuetylowego kwasu tionofosforowego. Po ustaniu egzotermicznej reakcji przebiegającej przy słabym chłodzeniu zewnętrznym naczynia w temperaturze 60–70°C, mieszaninę mieszano jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 60–70°C z otrzymaną mieszaniną reakcyjną postępowano dalej tak, jak w przykładzie I. Otrzymano 64 g, co odpowiada 75% wydajności teoretycznej, estru 0,0-dwuetylowo-0-[benzo-1, 2,4-triazynylo-3-wego] kwasu tionofosforowego o wzorze 11 w postaci półstałego produktu, który po przekrystalizowaniu z mieszaniny benzen-eter naftowy topi się w temperaturze 56°C. Analiza: obliczono dla $C_{11}H_{14}N_3O_3$ PS (ciężar cząsteczkowy 299,3) N 14,04%, P 10,35%, S 10,7%, stwierdzono: N 13,65%, P 10,22%, S 10,44%.

Przykład III. W analogiczny sposób jak w przykładzie I otrzymano z 44 g (0,3 mola) 3-hydroksy-benzo-1,2,4-triazyny, 42 g węglanu potasu i 48 g chlorku kwasowego estru 0-etylowego kwasu metylotionofosfonowego w acetonitrylu 75 g (93% wydajności teoretycznej) estru 0-etylowo-0-[benzo-1,2,4-triazynylo-3-wego] kwasu metylotionofosforowego o wzorze 5. Temperatura topnienia estru wynosi 80°C.

Analiza: Obliczono dla $C_{10}H_{12}N_3O_2$ PS (ciężar cząsteczkowy 269,3) N 15,60%, P 11,51%, S 11,01%, stwierdzono N 15,64%, P 11,67%, S 11,84%.

Przykład IV. Sposobem według przykładu II lub według przykładu III otrzymano przez reakcję 44 g (0,3 mola) 3-hydroksy-benzo-1,2,4-triazyny i 52 g chlorku kwasowego estru 0-etylowego kwasu etylotionofosfonowego 43 g (51% wydajności teoretycznej) czystego estru 0-etylowo-0-[benzo-1, 2,4-triazynylo-3-wego] kwasu etylotionofosfonowego o wzorze 6. Temperatura topnienia estru po przekrystalizowaniu z układu benzen-ligroina wynosi 85°C.

Analiza: obliczono dla $C_{11}H_{14}N_3O_2$ PS (ciężar cząsteczkowy 283,3) N 14,83%, P 10,94%, S 11,32%, stwierdzono N 14,83%, P 10,90%, S 11,58%.

Przykład V. Sposobem według przykładu I otrzymano z 44 g (0,3 mola) 3-hydroksy-benzo-1, 2,4-triazyny i 66 g (0,3 mola) chlorku kwasowego estru 0-etylowego kwasu fenylotionofosfonowego 65 g, co odpowiada 65% wydajności teoretycznej estru 0-etylowo-0-[benzo-1,2,4-triazynylo-3-wego] kwasu fenylotionofosfonowego o wzorze 13.

Zgodnie z przykładami I–V otrzymuje się związki o wzorze ogólnym 1 — podane w tablicy 1. Współczynnik załamania światła dla tego estru wynosi $n_D^{25} = 1.6235$.

Przykłady VI do VIII obrazują wyniki stosowania środka według wynalazku.

Przykład VI. Próba zwalczania przedziorkowatych. Rozpuszczalnik: 3 części wagowych acetonu, emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego. W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym rozcieńczono koncentrat wodą do pożądanego stężenia.

Otrzymanym preparatem spryskano do zwilżenia

Tablica 1

X	R'	R	Wydajność w % w sto- sunku do wydajności teoretycznej	Tempera- tura topnienia °C	Analiza: obliczono stwierdzono	Wzór sumaryczny	Ciężar cząstecz- kowy
S	OCH ₃	CH ₃	52	90	11,24% P—11,82% S	C ₉ H ₁₀ N ₃ O ₃ PS	271,2
O	i-OC ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	34	37	13,50% N— 9,95% P 13,83 10,18	C ₁₃ H ₁₈ N ₃ O ₄ P	311,3
S	CH ₃	CH ₃	36	118	12,14% P—12,56% S 12,77 12,46	C ₉ H ₁₀ N ₃ O ₂ PS	255,2
S	CH ₃	i-C ₃ H ₇	42	79	10,93% P—11,32% S 11,25 10,97	C ₁₁ H ₁₄ N ₃ O ₂ PS	283,3
S	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	86	63	10,41% P—11,11% S	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₂ PS	297,3
S	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	54	110	9,95% P—10,30% S 9,64 9,81	C ₁₃ H ₁₈ N ₃ O ₂ PS	311,3

pędy fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości około 10—30 cm, silnie porażone różnymi stadiami rozwojowymi przedziorka chmielowca (*Tetranychus telarius*). Po określonym czasie ustalono skuteczność substancji czynnej licząc martwe zwierzęta. Stopień zniszczenia szkodników wyrażono w %. 100% oznacza, że wszystkie przedziorki są zabite, 0% oznacza, że żaden przedziorek nie został zabity. W poniższej tabelicy podano substancje czynne, ich stężenia, czas obserwacji oraz otrzymane wyniki

Tablica 2

Substancja czynna	Stężenie sub- stancji czynnej w %	Stopień znisz- czenia szkod- nika w % po 2 dniach
o wzorze 4 (znana)	0,1 0,01	100 0
o wzorze 5	0,1 0,01	100 70
o wzorze 6	0,1 0,01	100 100
o wzorze 7	0,1 0,01	100 98
o wzorze 8	0,1 0,01	100 100
o wzorze 9	0,1 0,01 0,001	100 100 90
o wzorze 10	0,1 0,01 0,001	100 100 100

Przykład VII. Próba zwalczania mszyc — działanie kontaktowe. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego. W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego po-

daną ilość emulgatora, po czym rozcieńczono koncentrat wodą do pożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem substancji czynnej spryskano do zwilżenia kapustę (*Brassica oleracea*) silnie porażoną mszycę brzoskwińską (*Myzus persicae*).

Po określonym czasie ustalono stopień zniszczenia szkodników, przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zabite, 0% oznacza, że żadna mszyca nie została zabita.

W poniższej tabelicy 3 podano substancje czynne, ich stężenia, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki

Tablica 3

Substancje czynne	Stężenie sub- stancji czyn- nej w %	Stopień zni- szczenia szkod- nika w % po 24 godzinach
o wzorze 4 (znana)	0,1 0,01	100 40
o wzorze 5	0,1 0,01	100 100
o wzorze 6	0,1 0,01	100 100
o wzorze 11	0,001 0,1 0,01	80 100 100
o wzorze 7	0,1 0,01 0,001	100 100 50
o wzorze 8	0,1 0,01 0,001	100 99 45
o wzorze 9	0,1 0,01 0,01 0,001	100 100 100 98
o wzorze 10	0,1 0,01 0,01 0,001	100 100 100 98

Przykład VIII. Próba zwalczania tantnisia krzyżowiaczka. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym rozcieńczono koncentrat wodą do pożądanego stę-

Tablica 4

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej	Stopień zniszczenia szkodnika w % po 3 dniach
o wzorze 5	0,1	100
	0,01	100
o wzorze 6	0,1	100
	0,01	100
o wzorze 11	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	85
o wzorze 7	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
o wzorze 9	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
o wzorze 10	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	35
o wzorze 12	0,1	100
	0,01	100
	0,001	30

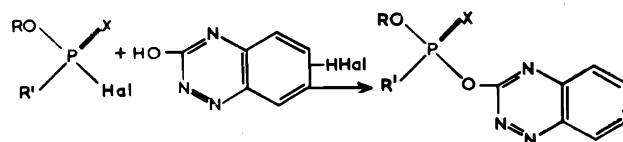
Otrzymanym preparatem substancji czynnej spryskano do zwilżenia liście kapusty (*Brassica oleracea*) porażone gąsiennicami tanńsisa krzyżowiaczka (*Plutella maculipennis*). Po określonym czasie ustalono stopień zniszczenia szkodnika w % przy czym 100% oznacza, że wszystkie gąsiennice zostały zabite, 0% oznacza, że żadna gąsiennica nie została zabita.

W powyższej tablicy 4 podano substancje czynne, ich stężenia, czas obserwacji oraz otrzymane wyniki

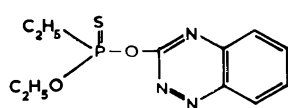
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek owadobójczy i roztoczebójczy, **znamienny tym**, że jako składnik biologicznie czynny zawiera ester kwasu fosforowego, fosfonowego, tionofosforowego lub tionofosfonowego o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' oznaczają niższe rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, ponadto R' oznacza również niższą grupę alkoksylową lub rodnik fenylowy, a X oznacza atom tlenu lub siarki.

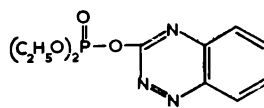
2. Środek owadobójczy i roztoczebójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera ester kwasu fosforowego, fosfonowego, tionofosforowego lub tionofosfonowego o wzorze ogólnym 1 otrzymany na drodze reakcji 3-hydroksy-benzo-1,2,4-triazyny z halogenkiem estru kwasu fosforowego, fosfonowego, tionofosforowego lub tionofosfonowego o wzorze 3, w którym R, R', X mają wyżej podane znaczenie i Hal oznacza atom chlorowca.



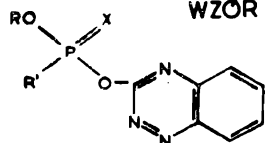
SCHEMAT



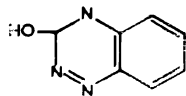
WZÓR 6



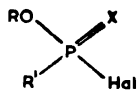
WZÓR 7



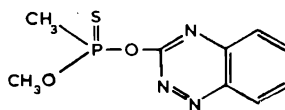
WZÓR 1



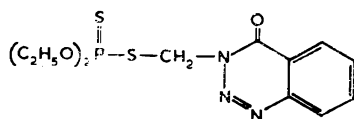
WZÓR 2



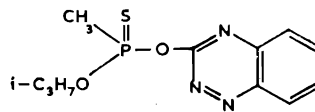
WZÓR 3



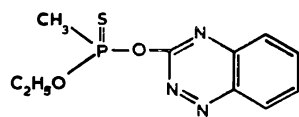
WZÓR 8



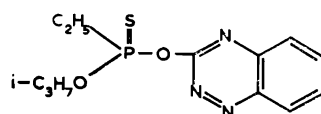
WZÓR 4



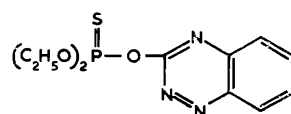
WZÓR 9



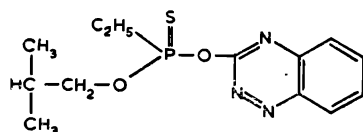
WZÓR 5



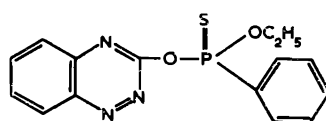
WZÓR 10



WZÓR 11



WZÓR 12



WZÓR 13