

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 101 956

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 26.03.75 (P. 179077)

Pierwszeństwo: 27.03.74 Stanv Zjednoczone
Ameryki

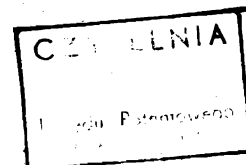
Zgłoszenie ogłoszono: 28.02.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

Int. Cl².

C07C 131/00

C07C 131/14



Twórca wynalazku: —

Uprawniony z patentu: American Cyanamid Company,
Wayne (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania nowego kompleksu N-metylokarbaminianu oksymu aldehydu 2,2-dwumetylo-4-cyjanomasłowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego kompleksu N-metylokarbaminianu oksymu aldehydu 2,2-dwumetylo-4-cyjanomasłowego.

Stosowanie N-metylokarbaminianu oksymu aldehydu 2,2-dwumetylo-4-cyjanomasłowego (znanego również pod nazwą DIBAM) jako pestycydu ujawniono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3681505. Natomiast w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3621049 ujawnia się i zastrzega ochronę tego karbaminianu jako takiego. Związek ten wykazuje doskonałe właściwości insektobójcze i roztozczobójcze, ma jednak jedną zasadniczą wadę a mianowicie substancja ta wykazuje skłonności do rozkładania się podczas magazynowania w stanie stałym lub w roztworze. Rozpad ten jest samoczynny i w oczywisty sposób zmniejsza atrakcyjność tej substancji jako pestycydu.

Chociaż we wspomnianych wyżej opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki mówi się ogólnie o kategorii związków, do których zalicza się N-metylokarbaminian oksymu aldehydu 2,2-dwumetylo-4-cyjanomasłowego, jako trwałych podczas przechowywania, to jednak DIBAM nie wykazuje dostatecznej trwałości w czasie magazynowania, aby zaliczyć go do pestycydów mających znaczenie gospodarczo-handlowe.

Obecnie stwierdzono, że DIBAM można skutecznie chronić przed autokatalitycznym rozpadem jeżeli sporządzić go w postaci związku kompleksowego, który tworzy z halogenkami miedzi, kobaltu lub cynku. DIBAM w postaci stałego związku kompleksowego nie traci swojej zdolności do skutecznego działania na insekty i pajęczaki (roztocze) nawet po długich okresach magazynowania i w podwyższonych temperaturach.

Jak wspomniano wyżej, nowa grupa związków kompleksowych wykazuje doskonałą trwałość podczas magazynowania oraz zdolność zwalczania insektów i roztoczy po rozcieńczeniu ich odpowiednim rozpuszczalnikiem i rozpyleniu otrzymanego roztworu na rośliny, glebę itp. Nowe związki kompleksowe można również stosować w postaci mieszanek pylistych, łatwo zwilżalnych, które można rozcieńczyć i stosować na rośliny, glebę itp. w postaci aerozolu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych kompleksów N-metylokarbaminianu oksymu aldehydu 2,2-dwumetylo-4-cyjanomasłowego (DIBAM) ze związkami miedzi, kobaltu lub cynku. DIBAM ma

wzór ogólny przedstawiony na rysunku. Otrzymuje się go według przykładu dziesiątego opisanego w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3621049 w roztworze benzenowym w reakcji oksymu aldehydu 2,2-dwumetylo-4-cyjanomasłowego z izocyjanianem metylu i następnie z trójetyloaminą.

Według wynalazku, sposób otrzymywania nowych związków kompleksowych, polega bądź na przygotowaniu oddzielnych roztworów DIBAMU i związków kompleksujących (z kationem koordynującym) w rozpuszczalniku organicznym i następnym zmieszaniu ich razem, bądź na kolejnym wprowadzeniu reagentów do roztworu korzystnie w bezwodnym środowisku. Według wynalazku, sposób otrzymywania nowego kompleksu N-metylokarbaminianu oksymu aldehydu 2,2-dwumetylo-4-cyjanomasłowego polega na reakcji oksymu rozpuszczonego w obojętnym organicznym rozpuszczalniku z halogenkiem metalu takiego jak miedź, kobalt lub cynk także rozpuszczonego w obojętnym organicznym rozpuszczalniku, w temperaturze w granicach 0° – 80°C i przy stosunku molowym oksymu do halogenku wynoszącym 1:1. Czas reakcji wynosi od około 1 minuty do około 24 godzin.

Stały związek, kompleksowy wyodrębnia się następnie przez oddzielenie rozpuszczalnika jednym ze znanych sposobów jak filtracja, dekantowanie, destylacja itd.

W produkcji nowych związków kompleksowych sposobem według wynalazku stosuje się związki kompleksujące, którymi są dobrze znane chlorki, bromki i jodki kobaltu, miedzi i cynku.

Rozpuszczalniki stosowane w sposobie według wynalazku dobiera się według ich zdolności do rozpuszczania soli chlorowcowych metali. Rozpuszczalniki przydatne do tego celu są dobrze znane i można je znaleźć np. w kalendarzu chemicznym Lange'a Handbook of Chemistry. Należą do nich etery, jak na przykład eter dwuetylowy, eter dwumetylowy glikolu, eter metylowy dwuglikolu, ketony takie jak aceton, acetonitryl, węglowodory aromatyczne takie jak ksylene i temu podobne.

Ogólnie wiadomo, że związki kompleksowe tworzą się wtedy, gdy centralny atom lub jon M łączy się z jednym lub więcej ligandami $L_1, L_2, L_3, \dots$, tworząc specjalne ugrupowanie typu $ML_1L_2L_3 \dots M$, przy czym ligandy i kompleks mogą posiadać ładunki. Praktycznie muszą być spełnione dwa warunki (1) – centralny atom i jon muszą być zdolne do istnienia w określonych warunkach chemicznych oraz (2) – reakcja powodująca tworzenie kompleksu z centralnego atomu lub jonu i ligandów zachodzi w określonych warunkach chemicznych. Taka definicja została przedstawiona w publikacjach F.A. Cotton i G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience, John Wiley i Sons, New York, 1966, str. 124.

Powyższa definicja jest definicją ogólną, ale dodatkowo do określonych wyżej warunków kompleks (1) musi mieć ściśle określony skład to jest nie może być mieszaniną fizyczną i (2) musi mieć chemiczne i fizyczne własności różne od własności poszczególnych komponentów lub ich mieszaniny. Niżej podane informacje udawniają na przykładzie Zn , że w sposobie według wynalazku uzyskuje się kompleks a nie mieszaninę fizyczną. Dla innych metali tj. Co i Cu dowód jest taki sam.

W kompleksie wytworzonym sposobem według wynalazku centralnym atomem jest np. atom cynku istniejący jako jon o wartościowości +2. Dwoma atomami ligandów są dwa jony chloru istniejące w $ZnCl_2$.

Kombinacja $ZnCl_2$ ze środkiem roztoczobójczym daje kompleks z dwoma ligandami więcej, atomem azotu grupy nitrylowej i atomem tlenu z grupy karbonylowej dając w całości cztery ligandy. W ten sposób są spełnione warunki określone jako (1) i (2).

Dowodem, że w sposobie według wynalazku uzyskano kompleks a nie mieszaninę fizyczną są następujące dane:

1) Analiza chemiczna stałego kompleksu wykazuje stały 1:1 stosunek $ZnCl_2$ do środka roztoczobójczego nawet gdy kompleks jest wytrącony z roztworu zawierającego niewielki (do 10% lub więcej nadmiar jednego z kompleksów);

2) Analiza pojedynczego kryształu przy użyciu promieni X wykazuje stosunek $ZnCl_2$ do środka roztoczobójczego wynoszący 1:1;

3) Uzyskany stały kompleks ma temperaturę topnienia wynoszącą 126 – 129°C , podczas gdy komponenty $ZnCl_2$ i środek roztoczobójczy mają odpowiednie temperatury topnienia rzędu wielu setek stopni i 38 – 40°C . Ta temperatura topnienia wynosząca 126 – 129° nie ulega zmianie gdy otrzymuje się kompleks z roztworem zawierającym niewielki nadmiar jednego z komponentów, jak to określono wyżej. Powyższa temperatura topnienia niższa od temperatury topnienia komponentu jasno określa budowę nowego komponentu wykluczając mieszaninę fizyczną, dla której zwykle temperatura topnienia jest niższa niż temperatura topnienia niższej topniejącego komponentu. Stałość temperatury topnienia wskazuje na obecność ściśle określonego związku o stałym składzie a nie na mieszaninę;

4) Fakt, że kompleks wytrąca się gdy roztwór $ZnCl_2$ w eterze jest zmieszany z roztworem środka roztoczobójczego w eterze wykazuje, że zaszła reakcja chemiczna gdyż uległa zmianie rozpuszczalność;

5) Stosowany bezwodny ZnCl_2 jest wysoce higroskopijny i pochłania wilgoć w temperaturze pokojowej w ciągu kilku sekund lub minut. Uzyskany kompleks może istnieć w niezmienionej formie stałej przez godzinę a nawet dni. To udowadnia, że uległy zmianie własności fizyczne ZnCl_2 i że nie występuje on jako część mieszaniny fizycznej ale jako komponent nowego związku chemicznego.

Dodatkowymi dowodami na to, że sposobem według wynalazku uzyskuje się kompleks są następujące badania:

1) Widmo w podczerwieni wykazuje określone przesunięcie pozycji pasma karbonylowego i nitrylowego; dwie grupy są przyłączone w kompleksie do Zn. Takie przesunięcie nie ma miejsca jeżeli nie zajdzie reakcja to znaczy gdy nie zostanie utworzony kompleks;

2) Analiza pojedynczego kryształu związku przy pomocy promieni X wykazuje połączenie z grupami karbonyłowymi i nitryłowymi bardzo blisko atomu cynku. Odległość Zn do tlenu karbonylowego i Zn do azotu nitrylowego jest rzędu 1.99–2.04 Å.

Widmo w podczerwieni i pasmo absorpcji kompleksów halogenków metali i Cl 72,613a

Związek	C=N	C=O	NH	CNH	NO	C=N
Cl 72,613 ^b	2250	1725	3395	1504	968	1632
ZnCl_2 kompleks ^b	2290	1685	3352	1540	972	1633
ZnBr_2 kompleks ^c	2295	1680	3385	1535	970	1630
ZnI_2 kompleks ^c	2300	1680	3380	1535	970	1630
MgCl_2 kompleks ^{c,d}	2300	1690	szerokie	1540	973	1620
MgBr_2 kompleks ^c	2290	1690	3380	1525	973	1625
FeCl_3 kompleks ^{c,e}	2270	1700	3400	1525	973	1630
CoCl_2 kompleks ^c	2295	1700	3400	1520	970	1630
CuCl_2 kompleks ^b	2250	1710	3290	1555	930	1645

(a) badanie w szkle krystalicznej próbki w Nujol'u

(b) na spektrofotometrze Perkin–Elmer 521 Grating IR

(c) na aparacie Perkin–Elmer Infracord

(d) zanieczyszczenie z wody

(e) zawierający do 40% Cl 72,613

Stałe związki kompleksowe otrzymane sposobem według wynalazku mają zwykle postać proszku, ale mają również przyjmować konsystencję od postaci szklistej do postaci przypominającej воск. W tym sensie też używa się tu przymiotnika stały dla oznaczenia związku kompleksowego w postaci szklistej woskowatej lub krystalicznej.

Jak już wyżej wspomniano, związki kompleksowe, sposób otrzymywania których jest przedmiotem wynalazku, są nadzwyczaj trwałe i mogą być jako takie przechowywane nawet w podwyższonej temperaturze w ciągu długich okresów czasu. Można je rozpuszczać w odpowiednich rozpuszczalnikach, szczególnie dobrze nadaje się do tego soda. Otrzymane roztwory stosuje się do zwalczania owadów i roztoczy jak to omówiono w wyżej wspomnianym opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3681505. Ponadto związki kompleksowe DIBAMU szczególnie dobrze działają przeciw mszycom, roztoczom (pajęczakom) i kleszczom.

Otrzymane związki kompleksowe można stosować na listowie roślin w postaci proszku, poza używaniem ich w postaci ciekłego aerozolu, do ochrony przed insektami i mszycami, które na nim żerują. Można je mieszać z ziemią lub stosować na powierzchnię gleby, aby chronić wschodzące kiełki lub rozwinięte rośliny przed szkodnikami, żyjącymi w glebie, które atakują układ korzeniowy lub łodygi rzeczonych roślin. Kompleksy DIBAMU można również stosować w miejscach rozmnażania (lęgu) szkodników do zwalczania populacji szkodników zarówno w stanach larwalnych jak i dojrzałych. Związki kompleksowe można stosować w zwykłych formach jak pyły, koncentraty pyliste, granulaty, proszki zwilżalne i tym podobne. Można sporządzać z nich emulsje, do których dodaje się odpowiednie środki powierzchniowo czynne, jak środki zwilżające lub emulgatory. Również można stosować je osadzone na obojętnych stałych nośnikach takich jak talki lub gliny, na przykład glina kaolinowa, ziemia fulerska, gliny atapulgitytowe itp., albo kreda, ziemia okrzemkowa, mączka drzewna, krzemionka węgiel drzewny, węgiel aktywny i inne obojętne proszki.

Najlepiej stosować nowe związki kompleksowe, otrzymane sposobem według wynalazku, w postaci zwilżalnego proszku. Mieszanka taka zawiera zwykle od około 25% do około 95% związku kompleksowego, od około 2% do około 10% jakiegokolwiek ze znanych środków dyspergujących, dalej od około 2% do około 10% dowolnego środka zwilżającego oraz odpowiednią ilość brakującą do 100% obojętnego nośnika na przykład spośród wymienionych wyżej.

Powyższe stosunki procentowe składników odnoszą się do ogólnej masy sporządzonej mieszanki. Można zrezygnować z wprowadzenia do mieszanki albo środka dyspergującego albo środka zwilżającego, lecz nie można pominąć obydwóch jednocześnie. W przypadku rezygnacji z jednego z tych składników można pozostały składnik wziąć w dwa razy większej ilości niż to podano powyżej.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. Do 0,1 mola N-metylokarbaminianu oksymu aldehydu 2,2-dwumetylo-4-cyjanomastowego rozpuszczonego w mieszaninie 30 ml chloroformu i 100 ml bezwodnego eteru w odpowiednim naczyniu reakcyjnym i w atmosferze azotu dodaje się podczas mieszania 0,1 mola bezwodnego chlorku cynku rozpuszczonego w 100 ml suchego eteru. Na spodzie naczynia wydziela się bezbarwna warstwa olejowa, która w ciągu jednego-dzinnego mieszania krystalizuje w postaci drobiutkiego, białego proszku. Otrzymaną zawiesinę odsącza się w atmosferze azotu, przemywa się dwukrotnie stu mililitrowymi porcjami bezwodnego eteru i suszy pod próżnią. Związek kompleksowy zawierający w swej cząsteczce po jednej molekuły DIBAMu i $ZnCl_2$ otrzymuje się z 97–99% wydajnością. Punkt topnienia tego kompleksu wynosi 122–124°C.

Małą porcją związku kompleksowego rozkłada się wrzucając ją do wody. Czynny DIBAM odzyskuje się ilościowo i o niezmienionej aktywności. Pozostałą część kompleksu przechowuje się w zalutowanym pojemniku w temperaturze 50°C przez 15 minut. Następnie przechowywany produkt wsypuje się do wody, po czym odzyskuje się aktywny DIBAM z 94–95% wydajnością. Z wolnego DIBAM przechowywanego w takich samych warunkach odzyskuje się tylko 15% w niezmienionej postaci. **Przykład II.** Stosując naczynie reakcyjne jak w przykładzie I, równomolową ilość chlorku cynku rozpuszczonego w suchym acetonie dodaje się do DIBAMu, też rozpuszczonego w suchym acetonie. Związek kompleksowy powstaje tak jak w przykładzie I, gdy usunie się nadmiar acetonu albo przez destylację, albo przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem. Kompleks wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej w sposób podany w przykładzie I; produkt wykazuje takie same własności.

Powtarza się czynności w sposób jak opisano w przykładzie II z tą różnicą, że do rozpuszczania DIBAMu bierze się ksylen zamiast acetonu. Otrzymuje się identyczne rezultaty.

Sporządza się rozmaite związki kompleksowe DIBAMu, przeważnie z ilościową wydajnością, postępując zgodnie z metodami opisanymi w przykładach I i II. Tak samo oznacza się ich własności fizyczne i trwałość podczas przechowywania. Wyniki przedstawia się w tabeli.

T a b e l a

Przykład	Związek kompleksujący	Metoda wg przykła-du	Własności fizyczne	% odzyskanego aktywnego DIBAMu po dniach		
				0	15	30
				w temp. 50°C		
III	$ZuBr_2$	I	Biały proszek	—	—	—
—	—	—	(punkt topnienia 144–146°C)	87	85	78
IV	ZnJ_2	II	Biały proszek	—	—	—
—	—	—	(punkt topnienia 138–141°C)	100	82	70
V	$CeCl_2$	I	niebieskie szkliwo	100	72	—
VI	$CuCl_2$	I*	Zielony proszek (punkt topnienia 118–120°)	84	91	—

* Rozpuszczalnikiem był acetonitryl

Przykład VII. Kompleks cynkowy otrzymany w przykładzie II przechowuje się w temperaturze 37°C w szczelnym (zalutowanym) pojemniku przez 60 dni. W przypadku zastosowania kompleksu odzyskuje się aktywny DIBAM z 99% wydajnością natomiast gdy nie stosuje się kompleksu odzysk wynosi tylko 74%.

Przykład VIII. Sporządza się mieszankę, do której wysypuje się 50% wagowych kompleksu cynkowego, 4,0% wagowych dostępnego w handlu środka dyspergującego, 1,0% wagowy dostępnego w handlu środka zwilżającego i 45% wagowych glinki kaolinowej i wszystkie składniki dokładnie miesza się. Tak uzyskaną mieszankę zwilżalnego proszku przechowywano w 50°C i następnie regenerowano aktywny DIBAM. Zaraz po sporządzeniu mieszanki zregenerowano 100% DIBAMu, po 15 dniowym przechowywaniu zregenerowane 100% i po 30 dniach magazynowania – 94% aktywnego DIBAMu. Skuteczność stosowania DIBAMu jako pestycydu była taka sama zarówno w postaci czystej jak i w postaci zwilżalnego proszku otrzymanego w tym przykładzie i przeliczonego na czynny składnik.

Przykład IX. Powtarzano procedurę przykładu VIII z tą różnicą, że wzięto 80,0% kompleksu cynkowego i zamiast glinki kaolinowej użyto ziemi okrzemkowej w ilości 15%. W próbach trwałości stwierdzono zregenerowanie aktywnego DIBAMu w 100% zaraz po sporządzeniu mieszanki, w 97% po 15 dniach i w 37% po upływie 30 dni. Jako pestycyd zarówno czysty DIBAM jak i zwilżalny proszek sporządzony na podstawie kompleksu otrzymanego według niniejszego przykładu działały jednakowo w porównywalnych warunkach.

Przykład X. Jeszcze powtórzono procedurę opisaną w przykładzie VIII z tym wyjątkiem, że glinę kaolinową zastąpiono taką samą ilością glinki atapulgitej. Badanie trwałości dało następujące rezultaty: zaraz po sporządzeniu mieszanki odzyskiwano 100%, po piętnastu dniach przechowywania 91% i po trzydziestu dniach 79% aktywnego DIBAMu. Działanie roztoczbójcze zwilżalnego proszku sporządzonego według niniejszego przykładu i samego czystego DIBAMu było identyczne przy utrzymaniu jednakowych wszystkich parametrów.

Przykład XI (porównanie)

Skuteczność działania przeciw mszycom i roztoczom.

W następujących doświadczeniach wykazuje się skuteczność N-metylokarbaminianu oksymu aldehydu 2,2-dwumetylo-4-cyjanomasłowego jako środka przeciw mszycom i roztoczom.

1. Mszyca fasolowa – *Aphis fabae* Scopol

Związek był badany w postaci rozpuszczonej w roztworze zawierającym 65% acetonu i 35% wody. Sadzonki nasturcji, wysokości 5 cm posadzono w oddzielnych małych koszykach-donicach o średnicy 5 cm, były zakażone dwa dni przedtem około 150 mszycami. Doniczki z sadzonkami ustawiono na stole obrotowym (wykonującym cztery obroty na minutę), po czym podczas dwóch obrotów rozpylano na nie aerozol DIBAMu przez rozpylacz marki De Vilbiss Atonizer pracujący ze sprężonym powietrzem o ciśnieniu 1,4 atmosfery. Wylot dyszy trzymano w odległości około 15 cm od roślin i strumień mgły aerozolowej kierowano tak, aby całkowicie pokryć mszyce i rośliny. Spryskane rośliny układano na boku (tzn. w pozycji leżącej) na białych emaliowanych tacach. Obliczanie śmiertelności dokonywano po jednodniowym przechowaniu w temperaturze 22°C i przy 50% wilgotności względnej.

Wartość LC-50 wyznaczano ogólnie przyjętym sposobem wykreślając znaleziony procent śmiertelności jako funkcję stężenia związku dla wielu różnych stężeń. Symbol LC-50 oznacza stężenie związku, wyrażone w jednostkach ppm, przy którym następuje śmierć 50% mszyc.

2. Czerwony pajęczak dwupłatkowy – *Tetranychus urticae* (Koch)

Na cztery godziny przed rozpoczęciem próby zakażono dorosłymi pajęczakami sadzonki fasoli amerykańskiej sieva kima bean (*Phaseolus lunatus* lub *Phaseolus Limensis*) o rozwiniętych pierwszych liściach, których długość wynosiła od 7 do 10 cm. Każdy liść zakażono około 100 dojrzałymi osobnikami *Tetranychus urticae*. Rośliny z przyczepionymi do ich powierzchni owadami i jajeczkami zanurzano na trzy sekundy w roztworze stosowanym w poprzednim teście. Następnie rośliny ustawiono pod digestorium aby wyschły i przetrzymano przez dwa dni w temperaturze 27–28°C przy 60% wilgotności względnej. Po tym czasie dokonano oględzin jednego liścia pod mikroskopem stereoskopowym i zliczano ilość martwych pajęczaków. Po upływie dalszych pięciu dni obliczano ilość zabitych jajeczek i świeżo wyklutych nimf podczas oględzin drugiego liścia przy dziesięciokrotnym powiększeniu. W ten sposób otrzymuje się miarę skuteczności preparatu przy niszczeniu jajeczek pajęczaka.

Wiadomo, że pajęczaki mogą się uodpornić na środki owadobójcze zawierające związki fosforu. Sprawdzo- no więc również skuteczność karbaminianu na fosforoodpornej odmianie pajęczaka o czym niżej.

3. „Fosforoodporne” pajęczaki.

Fosforoodporną kolonię czerwonych pajęczaków dwupłatkowych (*Tetranychus urticae* Koch) poddawano wielokrotnemu, periodycznemu działaniu mieszaniny 1:1:1 dwumetoatu /CH₃O/₂ PSSCH₂CoNHCH₃, malationu /CH₃O/₂ P/S/SCH₂C OOC₂H₅/ /CH₂COOC₂H₅ i parationu /C₂H₅O/₂P/S/OC₆H₄NO₂ w ciągu dziewięciu lat. Wykonane próby LD₅₀ wykazały, że kolonia ta była około 50 razy odporniejsza na te chemikalia od kolonii nieuodpornionych. Badanie skuteczności działania karbaminianu przeciw fosforoodpornym pajęczakom przeprowadzono w ten sam sposób jak badanie na nieuodpornionych pajęczakach.

Wartość LC—50 dla pajęczaków wyznaczono metodą opisaną wyżej dla wartości LC—50 dla mszyc.

4. Badanie systemicznego (układowego) działania na pajęczaki.

Karbaminian stanowi składnik emulsji podstawionej zawierającej 0,1 g karbaminianu, 0,2 emulgatora marki Alrodyne 315, 10 ml acetonu i 90 ml wody. Do prób emulsję podstawową rozcieńcza się dziesięciokrotnie wodą otrzymując emulsję o stężeniu 100 ppm. Sadzonkę fasoli sieve lima bean z rozwiniętymi pierwszymi listkami ucina się tuż nad ziemią i wstawia do buteleczki (o pojemności około 60 ml) napełnionej emulsją o stężeniu 100 ppm. Aby roślina zachowała pozycję pionową, umacnia się ją w szyjce butelki kawałeczkiem waty owiniętej na łodydze, butelkę wstawia się do wentylowanego pudełka tak, aby liście wystawały poza pudełko. W ten sposób jakiegokolwiek opary karbaminianu mogące uchodzić z butli raczej wysysane z pudła i nie zetkną się z badanymi liśćmi. Na każdy liść nanosi się około 50 dojrzałych osobników pajęczaka czerwonego, dwupłamkowego. Po trzydniowym przetrzymaniu w temperaturze 27–28°C przy 60% wilgotności względnej liczy się ilość martwych owadów.

W każdym przypadku zastosowania emulsji o stężeniu 1000 ppm, 100 ppm czy też 10 ppm padały wszystkie poddane próbie mszyce, czerwone pajęczaki i pajęczaki fosforoodporne czyli osiągnęto 100% śmiertelności. Wartość 10–50 (w jednostkach ppm) wynosiła 0,8 dla mszyc, 3–5 dla czerwonych pajęczaków i 2–4 dla pajęczaków uodpornionych na pestycydy fosforowe. W ogólnoustrojowych próbach śmiertelność dla stężenia 100 ppm wynosiła 100%.

Przykład XII–XIX. W każdym przypadku powtarzano badania według opisu podanego w porównawczym przykładzie XI z tą różnicą, że zamiast N-metylokarbaminianu oksymu 2,2-dwumetylo-4 cyjanomasłowego stosowano jeden ze związków kompleksowych, których sporządzenie jest przedmiotem niniejszego zgłoszenia patentowego. Przykłady otrzymywania tych kompleksów przedstawiono w przykładach II, III, IV, V, VI. Procent śmiertelności mszyc, nieuodpornionych pajęczaków i pajęczaków fosforoodpornych stwierdzany po zastosowaniu każdego z wymienionych związków kompleksowych jest taki sam jak przy zastosowaniu karbaminianu i wynosi 100.

Przykład XX (porównywanie). Skuteczność działania przeciw insektom.

W następujących doświadczeniach wykazuje się skuteczność N-metylokarbaminianu oksymu aldehydu 2,2-dwumetylo-4-cyjanomasłowego jako środka tępiącego owady.

1. Duży pluskwiak (mleczajowy) — *Oncopeltus fasciatus* Dallas.

Karbaminian stanowi jednoprocentową domieszkę w mieszance pylistej sporządzonej z 0,1 g karbaminianu i 9,9 g talku marki Pyrax ABB, którą zwilżono 5 mililitrami acetonu i ucierano w moździerzu aż do wyschnięcia. 25 mg tego 1% proszku rozsypało równomiernie po szklanym dnie klatki o średnicy 17,5 cm. Proszek rozsiewano ze specjalnego plastikowego sitka o średnicy około 16 mm, pozwalającego równo nanieść na każdy cm² powierzchni warstwę 1% proszku ważącą około 0,108 mg. Do klatki wstawia się wodę w buteleczce o pojemności około 60 ml, z której wystaje knot bawełniany. Wpuszcza się dwadzieścia dojrzałych pluskwiaków i klatkę zamyka się pokrywą z siatki. Rachunek śmiertelności wykonuje się po trzydniowym przetrzymywaniu w temperaturze 27–28°C przy 60% wilgotności względnej.

2. Mucha domowa — *Musca domestica* Linnaeus

Dorośle samice muchy domowej lekko znieczulono dwutlenkiem węgla i po 25 owadów wkładano do słoja Masona z szeroką szyją i zamykano pokrywą z sitkiem. Karbaminian przyrządzano w postaci emulsji zawierającej 0,1 grama karbaminianu, 0,2 g środka emulgującego o nazwie Alrodyne 315, 10 ml acetonu i 90 ml wody. Dwa mililitry tej emulsji rozcieńcza się do objętości 40 ml wodnym, dziesięcioprocentowym roztworem cukru. Taki rozcieńczony roztwór, zawierający 50 ppm karbaminianu, rozlewa się do szklanych fiolek, o pojemności 10 ml. Otwór fiolki nakrywa się cienką warstwą gazy i odwróconą fiolkę ustawia się na sitku pokrywy słoika. W ten sposób muchy mogą karmić się słodkim roztworem przez sitko. Po dwóch dniach przechowywania w temperaturze 27–28°C liczy się martwe owady.

W powyższych próbach karbaminian zabija 100% pluskwiaków (mleczajowych) i 100% much domowych.

Przykłady XXI–XXII.

Zgodnie z postępowaniem opisanym w porównawczym przykładzie XX bada się skuteczność związków kompleksowych, otrzymanych według zgłoszonego wynalazku. — a zwłaszcza związków sporządzonych w przykładach II i od III do VI, w zwalczaniu pluskwiaków (mleczajowych) i much domowych. W każdym przypadku kompleks zabija 100% pluskwiaków i 100 much domowych.

Preparaty nowych związków kompleksowych, otrzymanych sposobem według wynalazku, zawierają od 25 do 95% składnika czynnego tzn. kompleksu i od 5 do 75% ogrodniczych środków wspomagających, to jest znanych stałych lub ciekłych nośników. Służą one do zwalczania szkodników w sposób omówiony w zgłoszonym wynalazku.

Preparaty powyższe można stosować na miejsca bądź na całe środowisko (tzn. listowie, glebę itd.), w którym zbierają się szkodniki, bądź w sposób kontaktowy posypując insekty lub roztocze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowego kompleksu N-metylokarbaninianu oksymu aldehydu 2,2-dwumetylo-4-cyjanomastłowego, z n a m i e n n y t y m, że roztwór oksymu w obojętnym organicznym rozpuszczalniku poddaje się reakcji z roztworem halogenku metalu takiego jak miedź, kobalt lub cynk w obojętnym organicznym rozpuszczalniku w stosunku molowym oksymu do halogenku równym 1:1 w temperaturze 0–80°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako halogenek metalu stosuje się chlorek cynku, bromek cynku, chlorek miedzi lub chlorek kobaltu.

