

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68698

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 451,9/36

Zgłoszono: 28.II.1968 (P 125 521)

Pierwszeństwo: 01.III.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A01n 9/36

Opublikowano: 15.XI.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Walter Lorens, Günter, Unterstenhöfer, Ingeborg Hammann

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

Środek owadobójczy i roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i roztoczy zawierający jako substancję czynną nowe estry kwasu fosforowego, względnie tionofosforowego i tionofosfonowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza niższy rodnik alkilowy, R_2 5 oznacza niższy rodnik alkilowy lub niższą grupę alkoksylową, a X oznacza atom tlenu lub siarki.

Nowe związki o wzorze 1 stanowiące substancję czynną środka według wynalazku posiadają przy skrajnie małej toksyczności wobec istot ciepłokrwistych pierwszorzędą skuteczność jako biocydy, w szczególności jako dające się szybko zastosować 10 środki owadobójcze i roztoczobójcze. Dlatego produkty te stosuje się z dobrym skutkiem w ochronie roślin do zwalczania szkodliwych owadów ssących i gryzących, dwuskrzydłych i roztoczy (Acari).

Związki o wzorze 1 stanowiące substancję czynną środka według wynalazku otrzymuje się bez przeszkód i z dobrą wydajnością, jeżeli halogenki estrów kwasu fosforowego, względnie tionofosforowego, tionofosfonowego o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i X mają znaczenie wyżej podane, a Hal oznacza atom chlorowca, poddaje się reakcji z alfa, alfa'-dwuoksiminofenyleno-1,4-bis-acetonitrylem o wzorze 3 w obecności środków wiążących kwa- 15 sy albo ze związkiem o wzorze 3 w postaci soli. Przebieg reakcji bliżej wyjaśnia przedstawiony na rysunku schemat. W schemacie tym symbole R_1 , R_2 i X posiadają wyżej wymienione znaczenie, a Hal oznacza atom chlorowca. Podstawnik R_1 oznacza ko-

2

rzystnie rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butylowy, izobutylowy lub drugorzędowy butylowy; R_2 oznacza korzystnie grupę metoksylową, etoksylową, n-propoksyłową, izopropoksyłową, fenoksyłową, metylową, etylową, n-propylową, izopropylową, izobutylową lub fenyłową, X 5 oznacza siarkę, a Hal atom chloru.

Alfa, alfa'-dwuoksiminofenyleno-1,4-bis-acetonitryl stosowany jako materiał wyjściowy nie został 10 dotychczas opisany w literaturze, można go jednak wytworzyć według znanych metod z chlorku kwasu benzenodwuhydroksamowego-1,4 i cyjanku sodowego w roztworze alkoholowo-wodnym.

Reakcję otrzymywania związków o wzorze 1 15 prowadzi się korzystnie w obecności rozpuszczalników lub rozcieńczalników, takich jak niskowrzące alifatyczne ketony i nityle, jak aceton metyloetyloketon, metyloizopropyloketon, metyloizobutyloketon, acetonitryl i nityl kwasu propionowego lub 20 także ewentualnie chlorowane aromatyczne lub alifatyczne węglowodory, na przykład benzen, toluen, ksylen, chlorobenzen, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, jedno-, dwu- i trójchlo-roetylen. W przypadku dostatecznej reaktywności 25 odnośnych halogenków estrów kwasu (tiono) fosforowego, (tiono) fosfonowego, reakcję można prowadzić także w wodzie jako rozpuszczalniku.

Jak już wyżej wspomniano reakcję można pro- 30 wadzić przy zastosowaniu środków wiążących kwasu. Do wiązania kwasów nadają się szczególnie

węglany i alkoholany metali alkalicznych, jak węglan potasu lub sodu i metylan względnie etylan potasu lub sodu, a także trzeciorzędowe zasady na przykład trójetyleamina, dwuetyloanilina lub pirydyna. Zamiast stosowania środka wiążącego kwasu, można także poddawać reakcji sole alfa, alfa'-dwuoksiminofenyleno-1,4-bis-acetonitrylu, korzystnie sole metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, a także sole metali ciężkich, na przykład srebra.

Reakcję prowadzić można w szerokim zakresie temperatury. Na ogół biorąc stosuje się temperaturę pokojową lub lekko do umiarkowanie podwyższoną, korzystnie 20–40°C. Reakcja przebiega czasem z bardziej lub mniej dodatnim efektem cieplnym i wówczas zwłaszcza na początku reakcji, należy mieszaninę chłodzić z zewnątrz. Mieszaninę reakcyjną korzystnie miesza się w celu dokończenia reakcji jeszcze dłuższy czas (1/2–3 godzin lub przez noc) przy ewentualnym lekkim ogrzewaniu.

Otrzymane produkty stanowią oleje przeważnie bezbarwne lub o słabo żółtawym zabarwieniu, nierozpuszczalne w wodzie, które można pod silnie zmniejszonym ciśnieniem destylować tylko w małych ilościach, ponieważ są wrażliwe na działanie podwyższonej temperatury przez dłuższy okres czasu; niektóre z nowych substancji wytrącają się także w postaci bezbarwnych lub zabarwionych na żółto krystalicznych związków, które można łatwo dalej oczyszczać przez przekrystalizowanie ze zwyczajnych rozpuszczalników lub mieszaniny rozpuszczalników.

Jak już wyżej wspomniano nowe związki o wzorze 1 nadają się bardzo dobrze do zwalczania owadów i roztoczy.

Do owadów ssących zwalczanych za pomocą środka według wynalazku należą przeważnie mszyce (Aphidae), jak mszyca brzoskwińowo-ziemniaczana (*Myzus persicae*), mszyca trzmielinowo-burakowa (*Doralis fabae*), mszyca czeremchowo-zbożowa (*Rhopalosiphum padi*), mszyca na grochu (*Macrosiphum pisi*) i mszyca ziemniaczana (*Macrosiphum solanifolii*), dalej mszyca porzeczkowa alpejska (*Cryptomyzus korschelti*), mszyca jabłoniowo-jabłkowa (*Sappaphis mali*), mszyca śliwowo-trzcinowa (*Hyalopterus arundinis*) i mszyca wiśniowo-przylucowa (*Myzus cerasi*), oprócz tego tarczniczki i czerwce (*Coccina*), na przykład tarczniczek oleandrowiec (*Aspidiotus hederæ*) i tarczniczek miseczkowaty (*Lecanium hesperidum*), jak również czerwce (*Pseudococcus martinus*); przylżence (*Thysanoptera*), jak wciornastek czerwce (*Hercinothrips femoralis*) i pluskwiki, na przykład płaszczyniec burakowy (*Piesma quadrata*), pluskwa na bawełnie (*Dysdercus intermedius*), pluskwa pospolita (*Cimex lectularius*), zajadek (*Rhodnius prolixus*) i (*Triatoma infestans*), dalej cykady, jak *Euscelis bilobatus* i *Nephotettix bipunctatus*.

Z owadów gryzących zwalczanych przez środek według wynalazku należałoby przede wszystkim wymienić gąsiennice motyli (*Lepidoptera*), jak taniś krzyżowiaczek (*Plutella maculipennis*), brudnica nieparka (*Lymantria dispar*), kuprówka rudnica (*Euproctis chrysorrhoea*) i prządka pierścieni-

ca (*Malacosoma neustria*), dalej motyl na kapuscie (*Mamestra brassicae*) i rolnica zbożówka (*Agrotis segetum*), bielinek kapustnik (*Pieris brassicae*), piędzik przedzimek (*Cheimatobia brumata*), zwójka zieloneczka (*Tortrix viridana*), (*Laphygma frugiperda*) i egipski szkodnik bawełny (*Prodenia litura*), dalej namiotnik owocowy (*Hyponomeuta padella*), mklik mączny (*Ephestia Kühniella*) i barciak większy (*Galleria mellonella*).

Dalej do owadów gryzących zalicza się chrząszcze (*Coleoptera*) na przykład wołek zbożowy (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), stonka ziemniaczana (*Leptinotarsa decemlineata*), kałdunica zielonka (*Gastrophysa viridula*), żaczka warzuchówka (*Phaedon cochleariae*) słodyszek rzepakowy (*Meligethes aeneus*), kistnik malinowiec (*Byturus tomentosus*), strąkowiec fasolowy (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), skórniki słoninowiec (*Dermestes frischii*), łaszcz koprowiec (*Trogoderma granarium*), trójszyk gryzący (*Tribolium castaneum*) wałek kukurydzowy (*Calandra albo Sitophilus zeamais*), żywiak chlebowiec (*Stogobium paniceum*), mącznik młynarek (*Tenebrio molitor*) i spichrzek surynamski (*Oxyzaephilus surinamensis*), ale także w ziemi żyjące gatunki na przykład osiewniki (*Agriotes spec.*) i chrabąszcz majowy (*Melolontha melolontha*); karaluchy jak niemiecki (*Blatella germanica*), karaczan amerykański (*Periplaneta americana*), karaczan maderski (*Lancophaca lub Rhyparobia madeirae*), karaczan wschodni (*Blatta orientalis*), karaczan olbrzymi (*Blaberus giganteus*) i czarny karaczan olbrzym (*Blaberus fasciatus*) jak również *Henschoutedenia flexivitta*; dalej prostoskrzydłe na przykład świerszcz domowy (*Gryllus domesticus*); termyty jak termyty ziemne (*Reticulitermes flavipes*) i błonoskrzydłe jak mrówki, na przykład mrówka czarna (*Lasius niger*).

Z dwuskrzydłych wymienia się muchy, jak wywilżyna karłowata (*Drosophila melanogaster*), owcanka południówka (*Ceratitis capitata*), mucha domowa (*Musca domestica*), mucha pokojowa (*Fannia canicularis*), (*Phormia aegina*) i plujka rudogłowa (*Calliphora erythrocephala*), jak również bolimuszka kleparka (*Stomoxys calcitrans*); dalej komary, na przykład komary kłujące, jak komar egipski (*Aedes aegypti*), komar brzęczący (*Culex pipiens*) i komar widliszek (*Anopheles stephensi*).

Do roztoczy (*Acari*) zwalczanych przez środki według wynalazku zalicza się zwłaszcza przedziorki (*Tetranychidae*), jak przedziorek chmielowiec (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* lub *Tetranychus urticae*) i przedziorek owocowiec (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), szpecielowate na przykład szpeciel porzeczkowy (*Eriophyes ribis*) i różnopazurkowce, na przykład roztoczek wierzchołków pędów (*Hemitarsonemus latus*) i roztoczek cyklamenów (*Tarsonemus pallidus*); w końcu kleszcze, jak kleszcz powrotnotyfusowy (*Ornithodoros moubata*).

Nowe substancje biologiczne czynne w zależności od celu stosowania można przeprowadzać w zwykłe preparaty, jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Wytwarza się je w znany sposób, na przykład przez zmieszanie substancji biologicznie czynnej z rozcieńczalnikami, to jest

ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie przy zastosowaniu środków powierzchniowo czynnych, to jest środków emulgujących i/lub dyspergujących, przy czym na przykład w przypadku użycia wody jako rozcieńczalnika można zastosować ewentualnie rozpuszczalnik organiczny jako rozpuszczalnik pomocniczy.

Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się zwłaszcza węglowodory aromatyczne, na przykład ksylen, benzen, węglowodory aromatyczne chlorowane, na przykład chlorobenzeny, węglowodory parafinowe, na przykład frakcje ropy naftowej, alkohole, na przykład metanol, butanol, silnie polarne rozpuszczalniki, jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, jak również wodę; jako stałe nośniki: naturalne mączki skalne, na przykład kaoliny, tlenki glinowe, talk, krede i syntetyczne mączki skalne, na przykład kwas krzemowy o wysokim stopniu rozproszenia, krzemiany; jako środki emulgujące; niejonowe i anionowe emulgatory, jak ester polioksyetylenowy kwasu tłuszczowego, eter polioksyetylenowy alkoholu tłuszczowego, na przykład eter alkiloarylopoliglikolowy, alkilosulfoniany i arylosulfoniany; jako środki dyspergujące na przykład ligninę, ługi posiarczynowe i metylcelulozę.

Substancje biologicznie czynne środka według wynalazku mogą znajdować się w preparatach w mieszaninie z innymi znanymi substancjami biologicznie czynnymi. Zestawy zawierają na ogół 0,1—95% wagowych substancji biologicznie czynnej, korzystnie 0,5—90% wagowych. Stosowane stężenia substancji biologicznie czynnych mogą się wahać w dużym zakresie. Na ogół w postaciach użytkowych stosuje się stężenie 0,00001%—20%, korzystnie 0,01—5%. Substancje biologicznie czynne jako takie można stosować w postaci ich preparatów lub sporządzać z nich postaci użytkowe, jak gotowe do użycia roztwory, dające się zemułgować koncentraty, emulsje, zawiesiny, proszki zwilżalne, pasty, proszki rozpuszczalne, środki rozpyłowe i produkty granulowane. Stosowanie przeprowadza się w zwykły sposób na przykład przez polewanie, rozpryskiwanie, rozpylanie mgławicowe, gazowanie, odmianie, rozsypywanie, rozpylanie itd.

Środki według wynalazku w porównaniu do dotychczas znanych z literatury substancji biologicznie czynnych o analogicznej budowie i tym samym kierunku działania odznaczają się niespodziewanie lepszą skutecznością przy znacznie mniejszej toksyczności dla istot ciepłokrwistych. Wybitne działanie środków według wynalazku przy zwalczaniu szkodników i pasożytów zwierzęcych ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Phaeton. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu, emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego. W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu zawierającego substancję biologicznie czynną miesza się 1 część wagową substancji aktywnej z wymienioną ilością rozpuszczalnika, który zawiera wyżej wspomnianą ilość emulgatora i otrzymany koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Tym preparatem opryskuje się liście kapusty (*Brassica oleracea*) aż do ociekania, a następnie ob-

sadza się je larwami żaczki warzuchówki (*Phaeton cochleariae*).

W tablicy 1 według podanych czasów określa się stopień śmiertelności szkodników i wyrażono w %, przy czym liczba 100 oznacza, że wszystkie larwy chrząszczy zostały zabite, a liczba 0 oznacza, że żadna nie została zabita. Wypróbowane substancje biologicznie czynne, użyte stężenia substancji biologicznie czynnych, czasy oceny i otrzymane wyniki doświadczeń przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Substancja biologicznie czynna	Stężenie substancji biologicznie czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po 3 dniach
Związek o wzorze 4 (znany)	0,1	20
Związek o wzorze 4 (znany)	0,01	0
Związek o wzorze 5	0,1	100
Związek o wzorze 5	0,01	100
Związek o wzorze 6	0,1	100
Związek o wzorze 6	0,01	100
Związek o wzorze 6	0,001	80
Związek o wzorze 7	0,1	100
Związek o wzorze 7	0,01	60

Przykład II. Tetranychus. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu, emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego. W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu zawierającego substancję biologicznie czynną miesza się 1 część wagową substancji biologicznie czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, który zawiera wyżej wymienioną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Tym preparatem opryskuje się aż do ociekania rośliny fasoli, które mają wysokość około 10—30 cm. Te rośliny fasoli są silnie opanowane przez wszystkie stadia rozwoju przędzika chmielowca (*Tetranychus telarius*).

Według podanych czasów określa się skuteczność preparatu zawierającego substancję biologicznie czynną na podstawie obliczenia śmiertelności zwie-

Tablica 2

Substancja biologicznie czynna	Stężenie substancji biologicznie czynnej	Stopień śmiertelności w % po 48 godz.
Związek o wzorze 4 (znany)	0,1	50
Związek o wzorze 4 (znany)	0,01	0
Związek o wzorze 5	0,1	100
Związek o wzorze 5	0,01	100
Związek o wzorze 7	0,1	100
Związek o wzorze 7	0,01	20

rząt. Tak otrzymany stopień śmiertelności podaje się w %. 100% oznacza, że wszystkie przedziorki chmielowca zostały zabite, zaś 0% oznacza, że żaden nie został zabity. Substancje biologicznie czynne, stężenia substancji biologicznie czynnych, czasy oceny i wyniki podane są w tablicy 2.

Przykład III. *Plutella*. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu, emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego. W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu zawierającego substancję biologicznie czynną miesza się 1 część wagową substancji biologicznie czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, który zawiera wyżej wymienioną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Tym preparatem opryskuje się liście kapusty (*Brassica oleracea*) aż do wystąpienia rosy i osadza się je gąsiennicami tantnisia krzyżowiaczka (*Plutella maculipennis*).

Według podanych czasów stopień śmiertelności określa się w %. Przy czym 100% oznacza, że wszystkie gąsiennice zostały zabite, podczas gdy 0% określa, że żadna gąsiennica nie została zabita.

Substancje biologicznie czynne, stężenia substancji biologicznie czynnych, czasy oceny i wyniki przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Substancja biologicznie czynna	Stężenie substancji biologicznie czynnej w %	Stopień śmiertelności w % po 3 dniach
Związek o wzorze 4 (znany)	0,1	100
Związek o wzorze 4 (znany)	0,01	0
Związek o wzorze 8	0,1	100
Związek o wzorze 8	0,01	100
Związek o wzorze 8	0,001	70
Związek o wzorze 5	0,1	100
Związek o wzorze 5	0,01	100
Związek o wzorze 5	0,001	95
Związek o wzorze 6	0,1	100
Związek o wzorze 6	0,01	100
Związek o wzorze 6	0,001	100
Związek o wzorze 7	0,1	100
Związek o wzorze 7	0,01	100

Następujące przykłady wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład IV. 77 g (0,36 mola) alfa, alfa'-dwuoksiminofenyleno-1,4-bis-acetonitrylu rozpuszcza się w 300 cm³ acetonu. Po dodaniu 77 g (0,72 mola) 95 procentowej trójetiloaminy wkrapla się przy chłodzeniu zewnętrznym 113 g (0,6 mola) chlorku tiofosforanu O,O-dwuetylowego do mieszaniny reakcyjnej, którą miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny, a potem wlewa do wody. Wytrąconą sól krystaliczną odsącza się pod próżnią i płucze wodą. Przez przekrystalizowanie z mieszaniny złożonej z jednokowych części eteru i eteru naftowego (rozpusz-

czalność 1 g/10 cm³) otrzymuje się bis [alfa-(O,O-dwuetylotionofosforylo)oksimino] fenylene-1,4-bis-acetonitryl o wzorze 5 w postaci żółto-żółtych blaszek o temperaturze topnienia 78°C. Wydajność wynosi 150 g (98,3% teoretycznej).

Analiza. Wyliczono dla ciężaru cząsteczkowego 518,5: N — 10,80%; S — 12,37%; P — 11,95% znaleziono: N — 10,72%; S — 12,14%; P — 11,81%.

Alfa, alfa'-dwuoksiminofenyleno-1,4-bisacetonitryl stosowany jako materiał wyjściowy można na przykład otrzymać jak następuje: Roztwór 117 g (0,5 mola) chlorku kwasu benzenodwuhydroksamowego — 1,4 (otrzymanego według Mileya i Wakefielda „Journal of Organic Chemistry” Bd. 25 (1960), str. 550, a także H. Rheinboldta „Liebigs Annalen der Chemie”, Bd. 451, str. 109 (1926) w metanolu wkrapla się w temperaturze 30–40°C podczas chłodzenia do roztworu 98 g (2 mole) cyjanku sodu w 500 cm³ wody. Po półgodzinnym mieszaniu odsącza się pod próżnią wytrącony osad i płucze się go wodą. Pozostałość na nuczcy zawiesza się w wodzie i poddaje reakcji z kwasem mineralnym aż do wystąpienia kwaśnej reakcji wobec papierka Kongo, a następnie wykrystalizowaną sól rozpuszcza się w eterze.

Nierozpuszczalne zanieczyszczenia odsącza się pod próżnią, suszy się przesącz i oddestylowuje rozpuszczalnik. Pozostający surowy alfa, alfa'-dwuoksiminofenyleno-1,4-bis acetonitrylu przekrystalizowuje się z acetonitrylu (1 g/15 cm³), przy czym wytrąca się on w formie czystej jako białe-żółty krystaliczny proszek o temperaturze topnienia 227–229°C (z rozkładem). Wydajność wynosi 53 g (49,6% teoretycznej).

Przykład V. Roztwór 320 g (0,5 mola) alfa, alfa'-dwuoksiminofenyleno-1,4-bis-acetonitrylu w 1500 cm³ acetonu i 500 cm³ dwumetyloformamidu, po dodaniu porcjami 400 g (3,6 mola) zmielonego węglanu potasowego miesza się od 1/2 do 1 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze najwyższej 30°C przy chłodzeniu zewnętrznym wodą lodową wkrapla się 560 g (3 mole) chlorku tiofosforanu O,O-dwuetylowego. Tę mieszaninę w temperaturze pokojowej miesza się jeszcze w ciągu godziny, a potem wlewa do wody, przy czym powoli krzepnie krystaliczny bis[(O,O-dwuetylotionofosforylo)oksimino]fenylene-1,4-bis-acetonitryl o wzorze 5. Po odsączeniu pod próżnią produkt płucze się wodą, a następnie małą ilością metanolu. Wydajność wynosi 485 g (62,4% teoretycznej). Temperatura topnienia wynosi 76–77°C.

Przykład VI. 77 g (0,36 mola) alfa, alfa'-dwuoksiminofenyleno-1,4-bis-acetonitrylu (temperatura topnienia 227–229°C z rozkładem) rozpuszcza się w 300 cm³ acetonu, po dodaniu 77 g (85 cm³ = 0,72 mola) 95 procentowej trójetiloaminy przy dorywczym chłodzeniu zewnętrznym wkrapla się do mieszaniny reakcyjnej 103 g (0,6 mola) chlorku fosforanu O,O-dwuetylowego, którą następnie miesza się w ciągu 1 godziny i wlewa ostatecznie do wody. Wydzielony olej wprowadza się do eteru, a eterowy roztwór płucze się kilka razy wodą, potem rozcieńczonym kwasem solnym, do tego jeszcze raz wodą i suszy za pomocą siarczanu sodu. Po odde-

stylowaniu rozpuszczalnika pozostające 47 g (32,3% wydajności teoretycznej) bis[(O,O-dwuetylofosforylo)oksimino]fenyleno-1,4-bis-acetonitrylu o wzorze 6 w postaci oleju krzepnie szybko krystalizując. Przez przekrystalizowanie z mieszaniny składającej się z benzenu i eteru (1:4) otrzymuje się produkt w postaci cienkich żółtych igiełek o temperaturze 100—101°C.

Analiza. Wyliczono dla ciężaru cząsteczkowego 486,4: N — 11,52%; P — 12,74%; znaleziono: N — 11,69%; P — 12,84%.

Przykład VII. 64 g (0,3 mola) alfa, alfa'-dwuoksiminofenyleno-1,4-bis-acetonitrylu rozpuszcza się w 300 cm³ acetonu. Roztwór po wprowadzeniu 99 g (0,72 mola) zmielonego węgla potasu miesza się w ciągu pół godziny w temperaturze pokojowej, następnie w temperaturze 20—30°C przy chłodzeniu wkrapla się 97 g (0,6 mola) chlorku tionofosforanu O,O-dwumetylowego do mieszaniny reakcyjnej, którą w celu dokończenia reakcji miesza się jeszcze jedną godzinę, a potem wlewa do wody. Wytrąconą sól krystaliczną odsącza się pod próżnią i płucze wodą i metanolem. Bis[(O,O-dwumetylotionofosforylo)oksimino] fenyleno-1,4-bis-acetonitryl o wzorze 6 otrzymuje się czysty przez przekrystalizowanie z alkoholu izopropylowego (1 g/15 cm³) w postaci złoto-żółtych igiełek o temperaturze topnienia 117—119°C. Wydajność wynosi 84 g (71,3% teoretycznej).

Analiza. Wyliczono dla ciężaru cząsteczkowego 462,4: N — 12,12%; S — 13,87%; P — 12,40%; znaleziono: N — 12,08%; S — 13,90%; P — 13,36%.

Przykład VIII. Do roztworu 64 g (0,3 mola) alfa, alfa'-dwuoksiminofenyleno-1,4-bis-acetonitrylu w 300 cm³ acetonu wprowadza się 99 g (0,73 mola) zmielonego węgla potasu, następnie mieszaninę

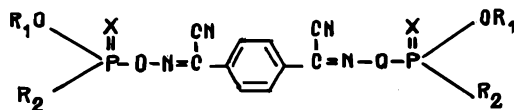
miesza się jeszcze jedną godzinę, po czym wkrapla 103 g (0,6 mola) chlorku tionofosforanu etylo-O-etylowego w temperaturze 20—30°C przy dorywczym chłodzeniu. Po jednogodzinnym mieszaninę mieszaninę reakcyjną wlewa się do wody i przerabia się w sposób opisany w powyższych przykładach. Otrzymuje się 78 g (53,4% wydajności teoretycznej) bis[(etylo-O-etylotionofosfonylo)oksimino]fenyleno-1,4-bis-acetonitrylu o wzorze 7. Związek krystalizuje z alkoholu izopropylowego w postaci jasno-żółtych igiełek o temperaturze topnienia 109—111°C.

Analiza. Wyliczono dla ciężaru cząsteczkowego 486,4: N — 11,52%; S — 13,19%; P — 12,74%; znaleziono: N — 11,39%; S — 12,92%; P — 12,49%.

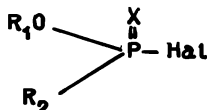
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek owadobójczy i roztobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera estry kwasu fosforowego, względnie tionofosforowego, tionofosfonowego o wzorze 1, w którym R₁ oznacza niższy rodnik alkilowy, R₂ oznacza niższy rodnik alkilowy lub niższą grupę alkoksylową, a X oznacza atom tlenu lub siarki.

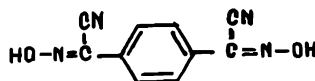
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym podstawniki mają znaczenie wyżej podane, otrzymany przez reakcję halogenków estrów kwasu fosforowego, względnie tionofosforowego, tionofosfonowego o ogólnym wzorze 2, w którym R₁, R₂ i X mają znaczenie wyżej podane, a Hal oznacza atom chlorowca, z alfa, alfa'-dwuoksiminofenyleno-1,4-bisacetonitrylem o wzorze 3 w obecności środków wiążących kwasy albo ze związkiem o wzorze 3 w postaci soli.



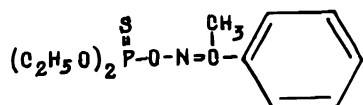
Wzór 1



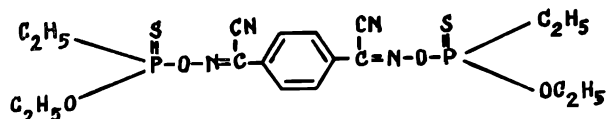
Wzór 2



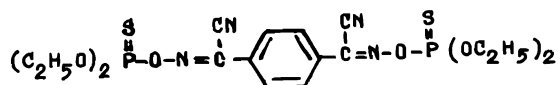
Wzór 3



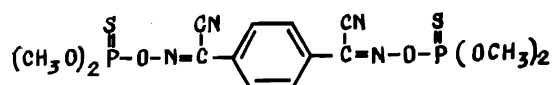
Wzór 4



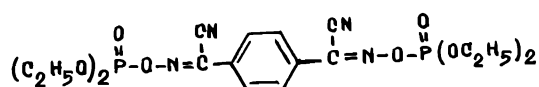
Wzór 7



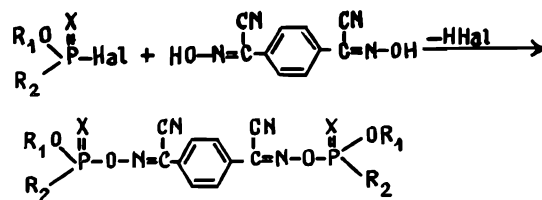
Wzór 5



Wzór 8



Wzór 6



Schemat

Errata

W łamie 1, w wierszu 1 i 2 od góry,
jest: środek owadobójczy i roztoczy
powinno być: środek owadobójczy i roztoczobójczy
 W zastrzeżeniu patentowym w wierszu 1,
jest: Środek owadobójczy i roztobójczy
powinno być: Środek owadobójczy i roztoczobójczy