



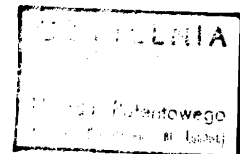
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.08.1976 (P. 200476)

Pierwszeństwo: 21.08.1975 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 09.05.1977

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1979



Int. Cl.² C07F 9/65

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania nowych estrów pirydazyńlowych kwasów (tiono) (tiolo)-fosfonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów pirydazyńlowych kwasów (tiono) (tiolo)-fosfonowych o właściwościach owadobójczych, roztoczobójczych i nicieniobójczych.

Wiadomo, że podstawione estry pirydazyńlowe kwasów tiono-fosforowych (fosfonowych), np. ester 0,0-dwuetyl-0-[6-hydroksy- względnie -6-chloro- i 6-N,N-dwumetylokarbamoiloksypirydazyńlowy-(3)] kwasu trionofosforowego (opis patentowy St. Zjednoczonych Ameryki nr 2 759 938 i opis patentowy RFN DOS nr 2 049 813) i ester 0-etylo-0-[1,6-dwuwodoro-6-ketopirydazyńlowy-(3)] kwasu tionometano- lub -etanofosfonowego (holenderskie zgłoszenie patentowe nr 6 904 664), mają działanie owadobójcze i roztoczobójcze.

Stwierdzono, że nowe estry pirydazyńlowe kwasów (tiono) (tiolo)-fosfonowych o wzorze 1, w którym X i Y mogą być takie same lub różne i oznaczają atomy tlenu lub siarki, R₁ oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, R₂ oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R₃ oznacza grupę monoalkilokarbamiloksyłową o 1—3 atomach węgla, a R₄ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, mają o wiele lepsze działanie owadobójcze, roztoczobójcze i nicieniobójcze, niż znane środki.

Według wynalazku nowe estry pirydazyńlowe kwasów (tiono) (tiolo)-fosfonowych o wzorze 1, otrzymuje się przez reakcję związków o wzorze 2 z izocyjanianami alkilowymi o wzorze 3, w którym

2

Alk oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, ewentualnie wobec katalizatora i ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika.

Nowe estry pirydazyńlowe kwasów (tiono) (tiolo)-fosfonowych wykazują znacznie lepsze działanie owadobójcze, roztoczobójcze i nicieniobójcze, niż odpowiednie znane podstawione estry pirydazyńlowe kwasów tionofosforowych (fosfonowych) o analogicznej budowie i takim samym kierunku działania. Związki te wzbogacają zatem stan techniki.

W przypadku stosowania estru 0-etylo-0-[6-hydroksy-pirydazyńlowego(3)] kwasu tionoetanofosfonowego i izocyjanianu etylu jako związków wyjściowych, przebieg reakcji można przedstawić podanym na rysunku schematem.

Stosowane związki wyjściowe przedstawiają wzory 2 i 3. We wzorach tych korzystnie oznaczają: X atom siarki, Y atom tlenu, R₁ prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, R₂ prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, a R₄ oznacza atom wodoru, rodnik metylowy i etylowy.

Stosowane jako związki wyjściowe estry pirydazyńlowe kwasów (tiono) (tiolo)-fosfonowych o wzorze 2 są znane i można je wytwarzać w znany sposób (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 167 574, belgijski opis patentowy nr 671 913 i holenderskie zgłoszenie patentowe nr 6 904 664).

Jako związki takie stosuje się na przykład estry 0-metylo-, 0-etylo-, 0-n-propylo-, 0-izopropylo-, 0-n-butylo-, 0-izobutylo-, 0-II-rzęd.-butylo-, 0-III-rzęd.-butylo-, 0-n-pentylo-0-[4- lub 5-metylo-6-hydroksypirydazynylo(3)] kwasu metano-, etano-, n-propano i izopropanofosfonowego oraz odpowiednie tionoanalgi, estry 0-metylo-, 0-etylo-, 0-n-propylo-, 0-izopropylo-, 0-n-butylo-, 0-izobutylo-, 0-II-rzęd.-butylo-, 0-III-rzęd.-butylo- i 0-n-pentylo-0-[6-hydroksypirydazynylo(3)] kwasu metano- lub etano-, n-propano- i izopropano-fosfonowego oraz ich tionoanalgi, estry S-metylo-, S-etylo-, S-n-propylo-, S-izopropylo-, S-n-butylo-, S-izobutylo-, S-II-rzęd.-butylo-, S-III-rzęd.-butylo- i S-n-pentylo-0-[6-hydroksypirydazynylo(3)] kwasu tiolometano- lub etano-, n-propano-, izopropanofosfonowego oraz odpowiednie tionoanalgi i każdorazowo związki podstawione rodnikiem metylowym w położeniach 4 lub 5 pierścienia pirydazynowego.

Izocyjaniany alkilowe o wzorze 3 są znane i można je wytwarzać według sposobów podanych w literaturze. Na przykład stosuje się izocyjanian metylu, izocyjanian etylu, izocyjanian n-propylu i izocyjanian izopropylu.

Reakcję prowadzi się korzystnie w odpowiednim rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku. Praktycznie można stosować wszystkie obojętne rozpuszczalniki organiczne, zwłaszcza alifatyczne i aromatyczne, ewentualnie chlorowane węglowodory, np. benzen, toluen, ksylen, benzyne, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorobenzen lub etery, np. eter etylowy i butylowy, dioksan, następnie ketony, np. aceton metyloetyloketon, metyloizopropylketon i metyloizobutyloketon, oprócz tego nierylne np. acetonitryl i propionitryl.

Szczególnie przydatne są węglany i alkoholany metali alkalicznych, np. węglan, metylan i etylan sodu i potasu, ponadto alifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne aminy, np. trójetyloamina, trójmetyloamina, dwumetyloamina, dwumetylobenzylamina i pirydyna. Reakcję można prowadzić ewentualnie wobec katalitycznych ilości trzeciorzędowych zasad organicznych, np. diazabicyklooktanu lub trójetyloaminy.

Temperatura reakcji może wahać się w szerokich granicach. Na ogół prowadzi się reakcję w temperaturze 0–120°C, korzystnie 10–60°. Reakcję przebiega pod ciśnieniem normalnym. Izocyjanian alkilu wprowadza się w 10–15% nadmiarze.

Na ogół reakcję prowadzi się w jednym z wyżej podanych rozpuszczalników w podanej temperaturze. Po zakończeniu reakcji wsad można przerabiać według niżej podanych sposobów. Na przykład roztwór reakcyjny przerabia się bezpośrednio np. drogą przemylwania, osuszania i usuwania rozpuszczalnika lub przez bezpośrednie oddestylowanie.

Nowe związki otrzymuje się przeważnie w postaci olejów, które często nie destylują bez rozkładu. Można je jednak uwolnić od resztek składników i tym samym oczyścić przez tak zwane „poddestylowanie”, to jest dłuższe ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem do umiarkowanej podwyższonej temperatury. Do ich charakterystyki służy współczynnik załamania światła. Część tych związków

otrzymuje się w postaci krystalicznej, do ich charakterystyki służy temperatura topnienia.

Jak już podano, nowe estry pirydazynylowe kwasów (tiono) (tiolo)-fosfonowych wykazują doskonałe działanie owadobójcze, roztoczbójcze i nicieniobójcze. Działają na szkodniki roślin, szkodniki sanitarne i magazynowe i przy nieznacznej fitotoksyczności działają na owady o narządzie gębowym ssącym i gryzącym oraz na roztocza. Większość związków ma ponadto działanie grzybobójcze. Z tego względu nowe związki stosuje się z dobrym wynikiem w dziedzinie ochrony roślin, higieny i przechowywania w postaci środków szkodnikobójczych.

W przypadku stosowania w dziedzinie higieny i przechowywania, zwłaszcza przeciwko muchom i komarom, nowe związki wykazują doskonałe działanie pozostałościowe na drewnie i glinie oraz dobrą odporność na alkalia na uwapnionych podłożach.

Związki o wzorze 1 przy nieznacznej toksyczności dla stałocieplnych wykazują silne działanie nicieniobójcze, a zatem można je stosować i do zwalczania nicieni, zwłaszcza nicieni fitopatogennych.

Poniżej podaje się testy, z których wynika, że nowe związki wykazują nieoczekiwanie lepsze właściwości szkodnikobójcze, niż znane związki o analogicznej budowie i tym samym kierunku działania.

Testowanie Drosophila

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza wodą dożądanego stężenia.

Na krążek bibuły filtracyjnej o średnicy 7 cm nanosi się pipetką 1 cm³ preparatu substancji czynnej. Krążek układa się na otworze naczynia szklanego, w którym znajduje się 50 owocanki (Drosophila melanogaster) i przykrywa się płytką szklaną. Po upływie podanego czasu oznacza się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie muchy zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna mucha nie została zabita.

W tablicy 1 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tablica 1
Testowanie Drosophila

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej %	Stopień śmiertelności w % po upływie 1 dnia
1	2	3
Związek o wzorze 7 (znany)	0,1 0,01 0,001	100 50 0

tablica 1 c.d.

1	2	3
Związek o wzorze 8	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
Związek o wzorze 9	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98
Związek o wzorze 10	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
Związek o wzorze 11	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
Związek o wzorze 12	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
Związek o wzorze 13	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
Związek o wzorze 14 (mieszanina izomerów)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
Związek o wzorze 15	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
Związek o wzorze 16	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
Związek o wzorze 17	0,1	100
	0,01	100
	0,001	40
Związek o wzorze 18	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
Związek o wzorze 19	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
Związek o wzorze 20	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
Związek o wzorze 21	0,1	100
	0,01	100
	0,001	80

Testowanie larw Phaeton

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Otrzymanym preparatem opryskuje się mgławicowo do orosienia liście kapusty (*Brassica oleracea*) i obsadza larwami żaczki chrzanówki (*Phaeton cochleariae*).

Po upływie podanego czasu ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie larwy żaczki zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna larwa nie została zabita.

W tablicy 2 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tablica 2
Testowanie larw Phaeton

	Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej %	Stopień śmiertelności w % po 3 dniach
5	Związek o wzorze 22 (znany)	0,01	100
		0,001	0
	Związek o wzorze 7 (znany)	0,01	100
10		0,001	0
	Związek o wzorze 23 (znany)	0,01	100
		0,001	0
15	Związek o wzorze 24	0,01	100
		0,001	100
	Związek o wzorze 25	0,01	100
20		0,001	80
	Związek o wzorze 26	0,01	100
		0,001	100
25	Związek o wzorze 27	0,01	100
		0,001	95
	Związek o wzorze 28	0,01	100
30		0,001	100
	Związek o wzorze 19	0,01	100
		0,001	100
35	Związek o wzorze 29	0,01	100
		0,001	100
	Związek o wzorze 21	0,01	100
40		0,001	100
	Związek o wzorze 30	0,01	100
		0,001	100
45	Związek o wzorze 31	0,01	100
		0,001	100
	Związek o wzorze 20	0,01	100
		0,001	100

Testowanie *Plutella*. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się mgławicowo do orosienia liście kapusty (*Brassica oleracea*) i obsadza gąsienicami tantnisia przyżowiaczka (*Plutella maculipennis*). Po upływie podanego czasu oznacza się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie gąsienice zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna gąsienica nie została zabita.

W tablicy 3 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tablica 3
Testowanie Plutella

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej %	Stopień śmiertelności w % po 3 dniach
Związek o wzorze 7 (znany)	0,1 0,01 0,001	100 80 0
Związek o wzorze 23 (znany)	0,1 0,01 0,001	100 100 0
Związek o wzorze 32	0,1 0,01 0,001	100 100 100
Związek o wzorze 33	0,1 0,01 0,001	100 100 100
Związek o wzorze 34	0,1 0,01 0,001	100 100 100
Związek o wzorze 35	0,1 0,01 0,001	100 100 100
Związek o wzorze 36	0,1 0,01 0,001	100 100 100
Związek o wzorze 37	0,1 0,01 0,001	100 100 100
Związek o wzorze 31	0,1 0,01 0,001	100 100 95
Związek o wzorze 29	0,1 0,01 0,001	100 100 100
Związek o wzorze 21	0,1 0,01 0,001	100 100 100

Testowanie Myzus (działanie kontaktowe)

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się mgławicowo do oroszenia kapustę (*Brassica oleracea*) silnie porażoną mszycą brzoskwińiowoziemniaczaną (*Myzus persicae*). Po upływie podanego czasu ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna mszyca nie została zabita.

W tablicy 4 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tablica 4
Testowanie Myzus

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej %	Stopień śmiertelności w % po 1 dniu
Związek o wzorze 22 (znany)	0,1 0,01 0,001	100 90 0
Związek o wzorze 38 (mieszanina izomerów)	0,1 0,01 0,001	100 100 98
Związek o wzorze 24	0,1 0,01 0,001	100 100 100
Związek o wzorze 39	0,1 0,01 0,001	100 100 80
Związek o wzorze 40	0,1 0,01 0,001	100 100 65
Związek o wzorze 41	0,1 0,01 0,001	100 100 98
Związek o wzorze 42	0,1 0,01 0,001	100 100 70
Związek o wzorze 43	0,1 0,01 0,001	100 100 99
Związek o wzorze 44 (mieszanina izomerów)	0,1 0,01 0,001	100 100 99
Związek o wzorze 45	0,1 0,01 0,001	100 100 95
Związek o wzorze 15	0,1 0,01 0,001	100 100 100
Związek o wzorze 16	0,1 0,01 0,001	100 100 99
Związek o wzorze 46	0,1 0,01 0,001	100 100 90
Związek o wzorze 47	0,1 0,01 0,001	100 100 99
Związek o wzorze 37	0,1 0,01 0,001	100 99 99
Związek o wzorze 48	0,1 0,01 0,001	100 100 95
Związek o wzorze 21	0,1 0,01 0,001	100 100 100

Testowanie Tetranychus (odporny)

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza wodą dożądanego stężenia.

Otrzymanym preparatem substancji czynnej opryskuje się do orosienia fasolę (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości około 10–30 cm silnie porażoną wszystkimi stadiami rozwojowymi przędziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*). Po upływie podanego czasu ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie przędziorki zostały zabite, a 0% oznacza, że żaden przędziorek nie został zabity.

W tablicy 5 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tablica 5
Testowanie *Tetranychus*

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej %	Stopień śmiertelności w % po 2 dniach
1	2	3
Związek o wzorze 7 (znany)	0,1 0,01	20 0
Związek o wzorze 22 (znany)	0,1 0,01	95 0
Związek o wzorze 49 (znany)	0,1 0,01	95 0
Związek o wzorze 41	0,1 0,01	100 80
Związek o wzorze 14 (mieszanina izomerów)	0,1 0,01	100 70
Związek o wzorze 50	0,1 0,01	100 90
Związek o wzorze 45	0,1 0,01	100 70
Związek o wzorze 44 (mieszanina izomerów)	0,1 0,01	100 95
Związek o wzorze 43	0,1 0,01	100 98
Związek o wzorze 17	0,1 0,01	100 60
Związek o wzorze 16	0,1 0,01	100 90
Związek o wzorze 46	0,1 0,01	100 98
Związek o wzorze 47	0,1 0,01	100 70
Związek o wzorze 32	0,1 0,01	100 60
Związek o wzorze 48	0,1 0,01	100 95
Związek o wzorze 51 (mieszanina izomerów)	0,1 0,01	100 70
Związek o wzorze 33	0,1 0,01	100 99
Związek o wzorze 9	0,1 0,01	100 99

tablica 5 c.d.

1	2	3
Związek o wzorze 38 (mieszanina izomerów)	0,1 0,01	100 100
Związek o wzorze 24	0,1 0,01	100 100
Związek o wzorze 52	0,1 0,01	100 80
Związek o wzorze 25	0,1 0,01	98 80
Związek o wzorze 11	0,1 0,01	100 60
Związek o wzorze 28	0,1 0,01	100 98
Związek o wzorze 39	0,1 0,01	100 100
Związek o wzorze 53	0,1 0,01	100 98
Związek o wzorze 27	0,1 0,01	100 100

Oznaczenie stężenia granicznego (owady gleby).

Testowany owad: larwy *Phorbia antiqua* w glebie.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Preparat substancji czynnej dokładnie miesza się z glebą, przy czym stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa roli, decyduje tylko dawka substancji czynnej na jednostkę objętości gleby, którą podaje się w ppm (= mg/litr). Doniczki wypełnia się glebą i pozostawia w temperaturze pokojowej. Po upływie 24 godzin wprowadza się testowane zwierzęta do traktowanej gleby i po 2–7 dniach ustala skuteczność substancji czynnej oznaczając w % żywe i martwe testowane owady. Skuteczność wynosi 100%, gdy wszystkie owady zostały zabite, a 0%, gdy żyje dokładnie taka sama ilość owadów, jak w próbie kontrolnej.

W tablicy 6 podaje się substancje czynne, dawki substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 6

Oznaczenie stężenia granicznego (insektycyd glebowy I) larwy *Phorbia antiqua* w glebie

Substancja czynna	Stopień śmiertelności w % przy stężeniu substancji czynnej 20 ppm
Związek o wzorze 54 (znany)	0
Związek o wzorze 49 (znany)	0
Związek o wzorze 35	100
Związek o wzorze 34	100
Związek o wzorze 25	100

tablica 6 c.d.

Związek o wzorze 26	100
Związek o wzorze 45	100
Związek o wzorze 36	100
Związek o wzorze 38	100
(mieszanina izomerów)	
Związek o wzorze 44	100
(mieszanina izomerów)	
Związek o wzorze 9	100
Związek o wzorze 32	100
Związek o wzorze 31	100
(mieszanina izomerów)	
Związek o wzorze 41	100
Związek o wzorze 16	100
Związek o wzorze 39	100
Związek o wzorze 37	100
Związek o wzorze 40	100
Związek o wzorze 48	100
Związek o wzorze 43	100
Związek o wzorze 33	100
Związek o wzorze 15	100
Związek o wzorze 42	100

Oznaczenie stężenia granicznego (owady gleby II) Testowany owad: larwy *Tenebrio molitor* w glebie. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i rozcieńcza się koncentrat do żadanego stężenia.

Preparat substancji czynnej miesza się dokładnie z glebą. Stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa praktycznie roli, decyduje tylko dawka substancji czynnej na jednostkę objętości gleby, którą podaje się w ppm (= mg/litr). Doniczki wypełnia się glebą i pozostawia się w temperaturze pokojowej. Po upływie 24 godzin testowane zwierzęta wprowadza się do traktowanej gleby i po 2–7 dniach oznacza się skuteczność substancji czynnej w % licząc żywe i martwe zwierzęta. Skuteczność wynosi 100%, gdy wszystkie testowane owady zostały zabite, a 0%, gdy żyje taka sama liczba testowanych owadów, jak w nietraktowanej grupie kontrolnej.

W tablicy 7 podaje się substancje czynne, ich dawki oraz uzyskane wyniki.

Oznaczanie stężenia granicznego. Testowany nicień *Meloidogyne incognita*

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza wodą do żadanego stężenia. Preparat substancji czynnej miesza się dokładnie z glebą silnie zakażoną testowanym nicieniem, przy czym stężenie substancji czynnej w preparacie nie od-

Tablica 7

Oznaczenie stężenia granicznego
(owady gleby II)
larwy *Tenebrio molitor*
w glebie

Substancja czynna	Stopień śmiertelności w % przy stężeniu substancji czynnej 5 ppm
Związek o wzorze 49 (znany)	0
Związek o wzorze 32	100
Związek o wzorze 51	100
(mieszanina izomerów)	
Związek o wzorze 16	100
Związek o wzorze 39	100
Związek o wzorze 33	100
Związek o wzorze 15	100

grywa roli, decyduje tylko dawka substancji czynnej na jednostkę objętości gleby, którą podaje się w ppm. Doniczki wypełnia się glebą, wysiewa sałatę i utrzymuje doniczki w szklarni o temperaturze 27°C.

Po upływie 4 tygodni bada się korzenie sałaty na porażenie nicieniem (mątwiki korzeniowe) i ustala skuteczność substancji czynnej w %. Skuteczność wynosi 100%, gdy nie stwierdza się w ogóle porażenia, a 0%, gdy porażenie jest takie same, jak u roślin kontrolnych w glebie nietraktowanej, lecz zakażonej w taki sam sposób.

W tablicy 8 podaje się substancje czynne, ich dawki oraz uzyskane wyniki.

Tablica 8

Oznaczenie stężenia granicznego
(nicienie *Meloidogyne incognita*)

Substancja czynna	Stopień śmiertelności w % przy stężeniu substancji czynnej 20 ppm
Związek o wzorze 22 (znany)	0
Związek o wzorze 49 (znany)	0
Związek o wzorze 23 (znany)	0
Związek o wzorze 45	100
Związek o wzorze 44	100
(mieszanina izomerów)	
Związek o wzorze 32	100
Związek o wzorze 51	100
(mieszanina izomerów)	
Związek o wzorze 33	100
Związek o wzorze 15	100
Związek o wzorze 16	100

Test LT₁₀₀ dla dwuskrzydłych

Testowane zwierzę: *Aedes egypti*. Rozpuszczalnik: aceton

Rozpuszcza się 2 części wagowe substancji czynnej w 1000 częściach objętościowych rozpuszczalnika. Tak otrzymany roztwór rozcieńcza się dalej rozpuszczalnikiem do osiągnięcia mniejszego żadanego stężenia.

Do naczynka Petriego wprowadza się pipetką 2,5 ml roztworu substancji czynnej. Na dnie naczynka znajduje się bibuła filtracyjna o średnicy około 9,5 cm. Naczynko pozostawia się otwarte do całkowitego ulotnienia się rozpuszczalnika. W zależności od stężenia roztworu substancji czynnej ilość substancji czynnej przypadająca na 1 m² bibuły jest różna. Następnie do naczynka wprowadza się około 25 testowanych zwierząt i naczynko przykrywa wieczkiem szklanym. Stan zwierząt bada się na bieżąco. Ustala się czas upływający od wystąpienia 100% śmiertelności.

W tablicy 9 podaje się testowane zwierzęta, substancje czynne oraz czas upływający do wystąpienia 100% śmiertelności.

Tablica 9
Test LT₁₀₀ dla dwuskrzydłowych
(*Aedes aegypti*)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w roztworze w %	LT ₁₀₀ w minutach (') lub godzinach (h)
1	2	3
Związek o wzorze 49 (znany)	0,2	100'
Związek o wzorze 23 (znany)	0,2	60'
	0,02	3h = 60%
Związek o wzorze 45	0,2	60'
	0,02	120'
	0,002	3h = 80%
Związek o wzorze 41	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
Związek o wzorze 32	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
Związek o wzorze 55	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	120'
Związek o wzorze 15	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
Związek o wzorze 42	0,2	60'
	0,02	120'
Związek o wzorze 11	0,2	60'
	0,02	60'
Związek o wzorze 56	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
Związek o wzorze 57	0,2	60'
	0,02	120'
	0,002	3h = 70%
Związek o wzorze 17	0,2	60'
	0,02	120'
Związek o wzorze 28	0,2	60'
	0,02	120'
Związek o wzorze 13	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'

tablica 9 c.d.

	1	2	3
5	Związek o wzorze 46	0,2	60'
		0,02	60'
		0,002	120'
	Związek o wzorze 48	0,2	60'
		0,002	120'
10	Związek o wzorze 8	0,2	60'
		0,02	60'
		0,002	180'
	Związek o wzorze 10	0,2	60'
		0,02	60'
		0,002	180'
15	Związek o wzorze 33	0,2	60'
		0,02	120'
	Związek o wzorze 47	0,2	60'
		0,02	120'
20	Związek o wzorze 58	0,2	60'
		0,02	120'
	Związek o wzorze 50	0,2	60'
		0,02	180'
	Związek o wzorze 27	0,2	60'
		0,02	60'
25		0,002	180'
	Związek o wzorze 14 (mieszanina izomerów)	0,2	60'
		0,02	60'
		0,002	180'
30	Związek o wzorze 44 (mieszanina izomerów)	0,2	60'
		0,02	120'
	Związek o wzorze 38 (mieszanina izomerów)	0,2	60'
		0,02	60'
		0,002	3h = 90%
35	Związek o wzorze 59 (mieszanina izomerów)	0,2	60'
		0,02	120'
	Związek o wzorze 18	0,2	60'
		0,02	120'
	Związek o wzorze 12	0,2	60'
40		0,02	120'
		0,002	180'

Test LD₁₀₀. Testowane zwierzę: *Sitophilus graminarius*. Rozpuszczalnik: aceton.

45 Rozpuszcza się 2 części wagowe substancji czynnej w 100 częściach objętościowych rozpuszczalnika. Tak otrzymany roztwór rozcieńcza się tym samym rozpuszczalnikiem do osiągnięciażądanego stężenia. Do naczynka Petriego wprowadza się za pomocą pipetki 2,5 ml roztworu substancji czynnej. Na dnie naczynka znajduje się bibuła filtracyjna o średnicy około 9,5 cm. Naczynko pozostawia się otwarte do całkowitego ulotnienia się rozpuszczalnika.

55 W zależności od stężenia roztworu substancji czynnej ilość substancji czynnej na 1 m² bibuły jest różna. Następnie do naczynka wprowadza się około 25 testowanych zwierząt i przykrywa 60 wieczkiem szklanym. Stan testowanych zwierząt kontroluje się po 3 dniach od początku doświadczenia. Śmiertelność podaje się w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie testowane zwierzęta zostały zabite, a 0%, że żadne testowane zwierzę 65 nie zostało zabite.

W tablicy 10 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych, testowane zwierzęta oraz uzyskane wyniki.

Tablica 10
Test LD₁₀₀ (Sitophilus granarius)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w roztworze w %	Stopień śmiertelności w %
1	2	3
Związek o wzorze 49 (znany)	0,2	100
	0,02	0
Związek o wzorze 23 (znany)	0,2	100
	0,02	0
Związek o wzorze 45	0,2	100
	0,02	100
	0,002	30
Związek o wzorze 41	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 32	0,2	100
	0,02	100
	0,002	50
Związek o wzorze 55	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
Związek o wzorze 15	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 42	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 11	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 60	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 56	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 57	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 17	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 13	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
Związek o wzorze 46	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
Związek o wzorze 48	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 8	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 10	0,2	100
	0,02	100
	0,002	50
Związek o wzorze 33	0,2	100
	0,02	100
Związek o wzorze 47	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
Związek o wzorze 27	0,2	100
	0,02	100

tablica 10 c.d.

	1	2	3
5	Związek o wzorze 14 (mieszanina izomerów)	0,2 0,02	100 100
		0,002	60
	Związek o wzorze 44 (mieszanina izomerów)	0,2 0,02	100 100
10		0,002	90
	Związek o wzorze 61 (mieszanina izomerów)	0,2 0,02	100 100
	Związek o wzorze 59 (mieszanina izomerów)	0,2 0,02	100 100
15	Związek o wzorze 43	0,2 0,02	100 100
	Związek o wzorze 18	0,2 0,02	100 100
	Związek o wzorze 35	0,2 0,02	100 100
20	Związek o wzorze 34	0,2 0,02	100 100
	Związek o wzorze 37	0,2 0,02	100 100
25			

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Do roztworu 24,6 g (0,1 mola) estru O-izopropilo-O-[6-hydroksypirydazynylowego(3)] kwasu tionometanofosforowego i 0,2 g dwuazobicykloheptanu w 200 ml chlorku metylenu wkrapla się w temperaturze 20–30°C 6,3 g (0,11 mola) izocyjanianu metylu. Mieszaninę miesza się przez 18 godzin w temperaturze pokojowej i następnie sączy się. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje 28 g (92% wydajności teoretycznej) estru O-izopropilo-O-[6-N-metylokarbamoiloksypirydazynylowego(3)] kwasu tionometanofosforowego o wzorze 52 w postaci bezbarwnych kryształów w temperaturze topnienia 73°C.

Analogicznie można wytwarzać związek o wzorze 62 o temperaturze topnienia 110–120°C, związek o wzorze 63 o $n_D^{21} = 1,5610$ oraz związki o wzorze 45 1 zestawione w tablicy 11.

Stosowaną jako związek wyjściowy 1,6-dwuwodor-3-metylosulfonyloksy-6-ketopirydazynę można wytworzyć np. według niżej podanego sposobu.

Do roztworu 100,8 g (0,9 mola) 1,6-dwuhydroksypirydazyny i 50,4 g (0,9 mola) wodorotlenku potasu w 500 ml wody wkrapla się w temperaturze 0°C 102,9 g (0,9 mola) chlorku kwasu metanosulfonowego. Mieszaninę utrzymuje się w ciągu 1 godziny w temperaturze 20°C, następnie chłodzi do temperatury –10°C i odsacza utworzony osad. Po przekształtowaniu z acetonitrylu otrzymuje się 87 g (51% wydajności teoretycznej) 1,6-dwuwodor-3-metylosulfonyloksy-6-ketopirydazyny o wzorze 6 w postaci bezbarwnych kryształów w temperaturze topnienia 148°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych estrów pirydazy-
65 nyloowych kwasów (tiono) (tiolo)-fosfonowych

Tablica 11

Przykład nr	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Wydaj- ność-% wy- dajności teoretycz- nej	Właściwości fizyczne. Temperatura topnie- nia °C. Współczynnik załamania światła
1	2	3	4	5	6	7	8	9
II	S	O	-C ₃ H ₇ -n	-C ₂ H ₅	Cl	H	84	105
III	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	Cl	H	57	75
IV	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	Cl	H	57	75
V	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	Cl	H	67	77
VI	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Br	H	61	63
VII	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	Br	H	62	86
VIII	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH ₃ -SO ₂ -O-	H	51	częściowo krysta- liczny
IX	S	S	wzór 65	-CH ₃	Cl	H	49	n _D ²¹ : 1,5820
X	S	O	-C ₄ H ₉ -izo	-C ₂ H ₅	Cl	H	74	n _D ¹⁸ : 1,5267
XI	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH ₃ O-	H	69	n _D ²⁰ : 1,5194
XII	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	wzór 64	H	78	78
XIII	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	Cl	CH ₃ *	47	n _D ²⁰ : 1,5425
XIV	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	Cl	CH ₃ *	30	n _D ²⁰ : 1,5304
XV	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Cl	CH ₃ *	30	n _D ²³ : 1,5391
XVI	S	O	-C ₃ H ₇ -n	-C ₂ H ₅	CH ₃ O-	H	54	częściowo krysta- liczny
XVII	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-C ₂ H ₅	Cl	CH ₃ *	45	częściowo krysta- liczny
XVIII	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	CH ₃ O-	H	67	37
XIX	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	izo-C ₃ H ₇ O-	H	71	n _D ²¹ : 1,5143
XX	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	izo-C ₃ H ₇ O-	H	57	n _D ¹⁹ : 1,5138
XXI	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	wzór 66	H	61	n _D ¹⁸ : 1,5640
XXII	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	wzór 66	H	52	63
XXIII	S	S	-C ₄ H ₉ -II- -rząd.	-CH ₃	C ₂ H ₅ O-	H	71	n _D ²² : 1,5440
XXIV	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-	H	86	n _D ²² : 1,5010
XXV	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	C ₂ H ₅ O-	H	82	n _D ²² : 1,4940
XXVI	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-	H	90	n _D ²² : 1,5090
XXVII	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	C ₂ H ₅ O-	H	68	n _D ²² : 1,5210
XXVIII	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	CH≡C-CH ₂ O-	H	69	n _D ²² : 1,5110
XXIX	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH≡C-CH ₂ O-	H	68	n _D ²² : 1,5120
XXX	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	CH ₃ -SO ₂ -O-	H	80	n _D ²² : 1,5390
XXXI	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	CH ₃ -SO ₂ -O-	H	75	n _D ²² : 1,5230
XXXII	S	S	-C ₄ H ₉ -II- -rząd.	-CH ₃	CH ₃ -SO ₂ -O-	H	84	n _D ²² : 1,5620
XXXIII	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	wzór 67	H	86	75—76
XXXIV	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	wzór 67	H	85	78—80
XXXV	S	S	-C ₄ H ₉ -II- -rząd.	-CH ₃	wzór 68	H	50	n _D ²² : 1,5610
XXXVI	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	wzór 68	H	71	n _D ²² : 1,5290
XXXVII	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	wzór 68	H	63	n _D ²² : 1,5360
XXXVIII	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	wzór 69	H	71	n _D ²² : 1,5260
XXXIX	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	wzór 69	H	69	n _D ²² : 1,5640
XL	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	wzór 70	H	63,9	129—136
XLI	S	O	CH ₃	-C ₂ H ₅	wzór 70	H	59,1	152—155
XLII	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	wzór 70	H	51,7	124—28
XLIII	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	wzór 70	H	37,8	132—135
XLIV	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	wzór 71	H	56,4	n _D ²² : 1,5341
LXV	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	wzór 71	H	43,4	n _D ²² : 1,5462

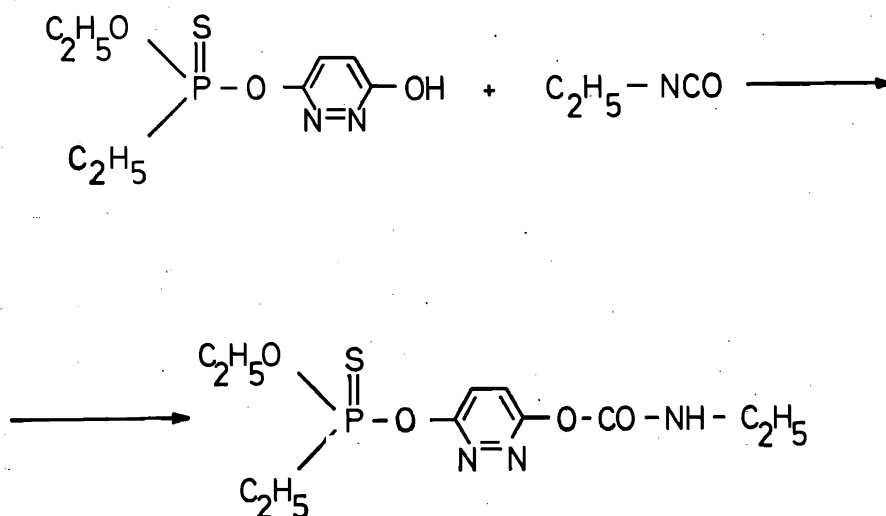
tablica 11 c.d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
XLVI	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	wzór 72	H	19,1	136—138
XLVII	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	wzór 73	H	20	104—107
XLVIII	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	wzór 4	H	71,9	95—98
XLIX	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	wzór 4	H	68,2	97—100
L	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	wzór 4	H	45	81—84
LI	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	wzór 5	H	80	n_D^{23} : 1,5671
LII	S	O	-C ₃ H ₇ -izo	-CH ₃	wzór 5	H	80	69—70
LIII	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	wzór 5	H	87	68—70

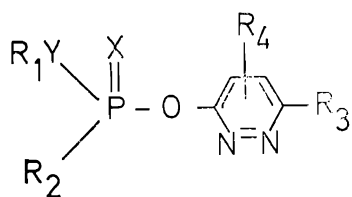
* mieszanina izomerów

o wzorze 1, w którym X i Y są jednakowe lub różne i oznaczają atomy tlenu lub siarki, R₁ oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, R₂ oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R₃ 20 oznacza grupę jednoalkylkarbamoiloksyłową o 1—3 atomach węgla a R₄ oznacza atom wodoru lub

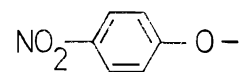
rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, **znamienny tym**, że związki o wzorze 2, w którym R₁, R₂, R₄, i X mają znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji z izocyjanianami alkilowymi o wzorze 3, w którym Alk oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, ewentualnie wobec katalizatora i ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika.



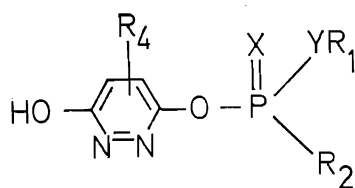
SCHEMAT



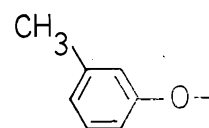
WZOR 1



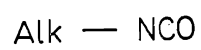
WZOR 4



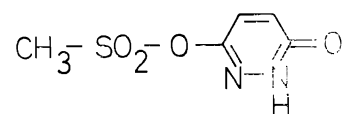
WZOR 2



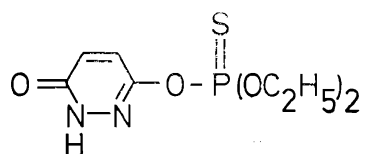
WZOR 5



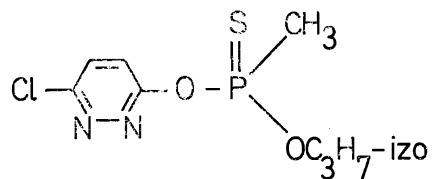
WZOR 3



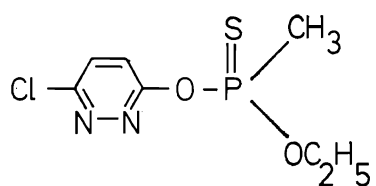
WZOR 6



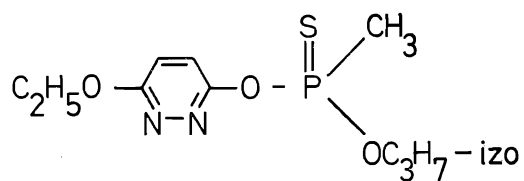
WZÓR 7



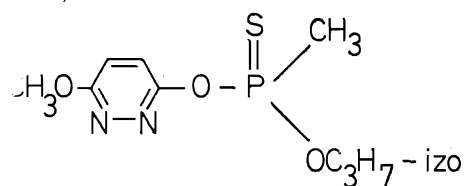
WZÓR 10



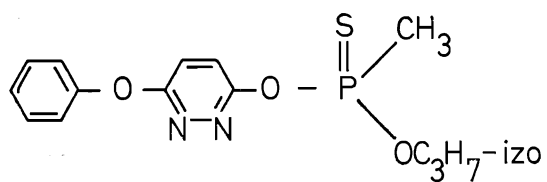
WZÓR 8



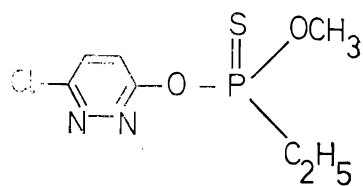
WZÓR 11



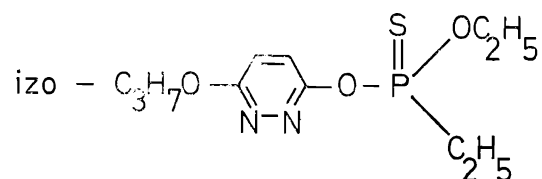
WZÓR 9



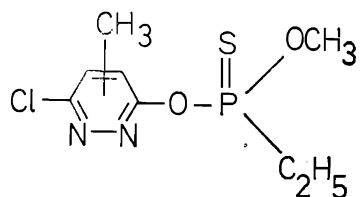
WZÓR 12



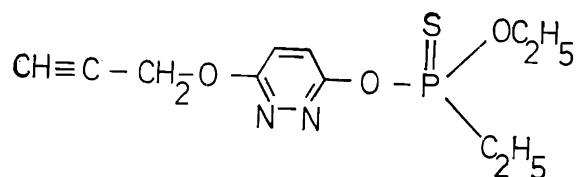
WZOR 13



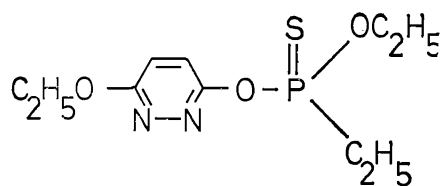
WZOR 16



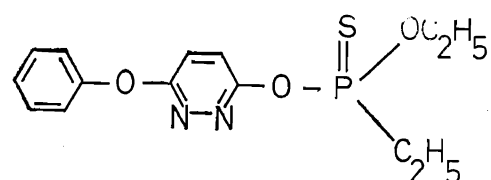
WZOR 14



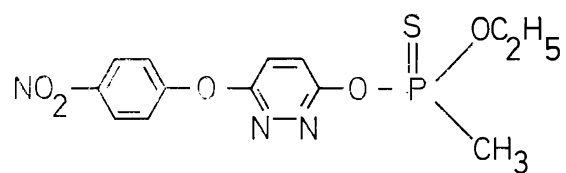
WZOR 17



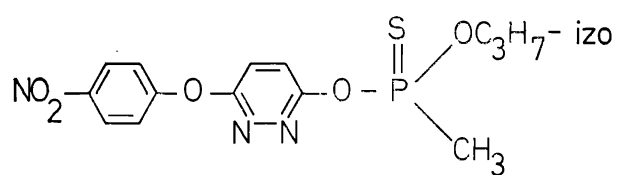
WZOR 15



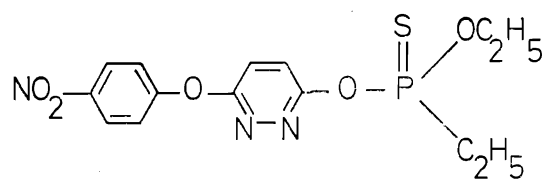
WZOR 18



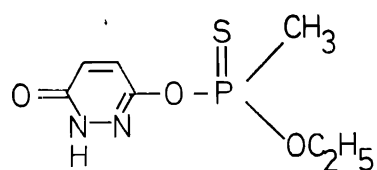
WZOR 19



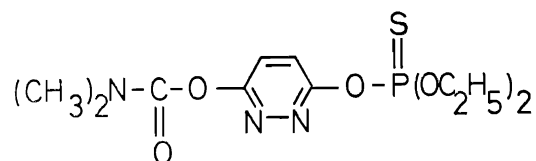
WZOR 20



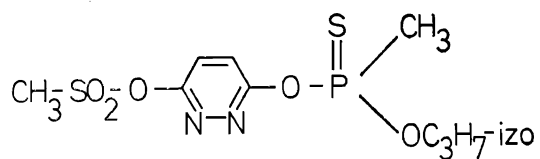
WZOR 21



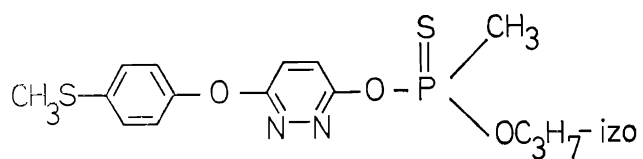
WZOR 22



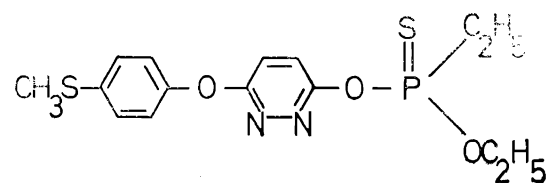
WZOR 23



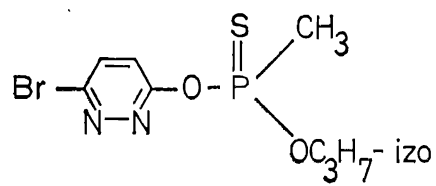
WZOR 24



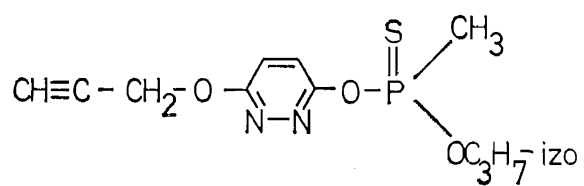
WZOR 25



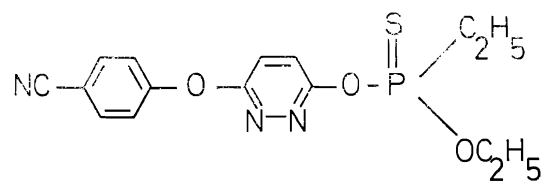
WZÓR 26



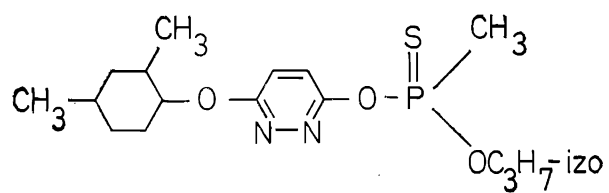
WZÓR 27



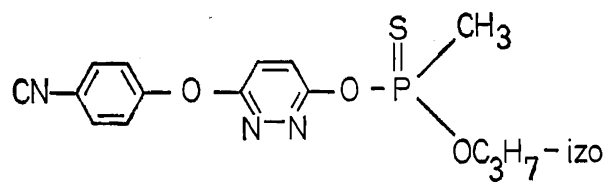
WZÓR 28



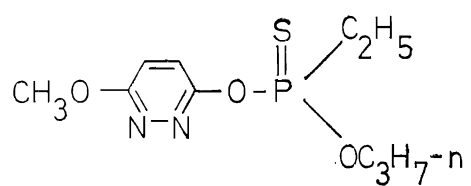
WZOR 29



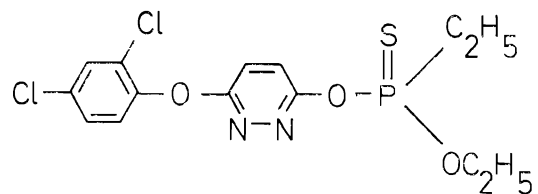
WZOR 30



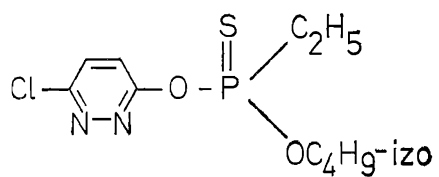
WZOR 31



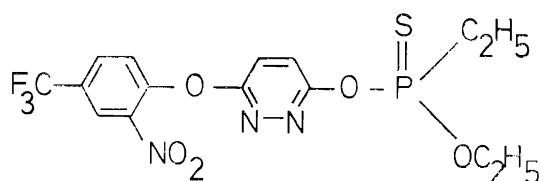
WZOR 32



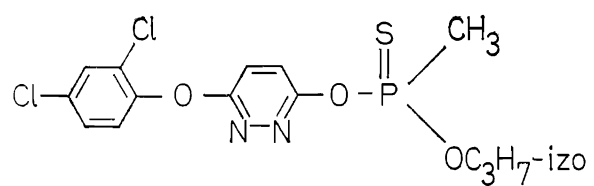
WZOR 35



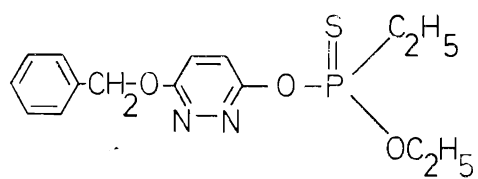
WZOR 33



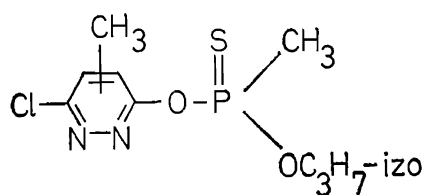
WZOR 36



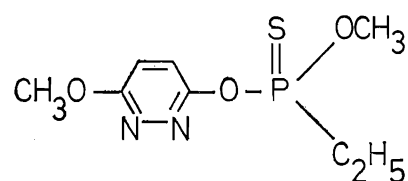
WZOR 34



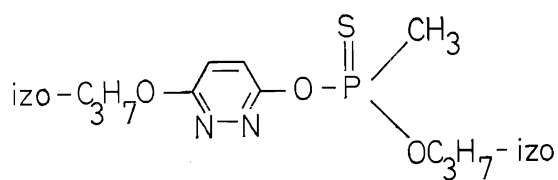
WZOR 37



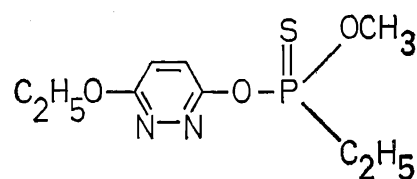
WZÓR 38



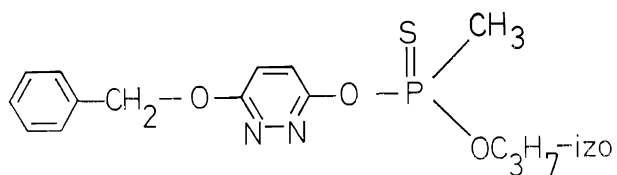
WZÓR 41



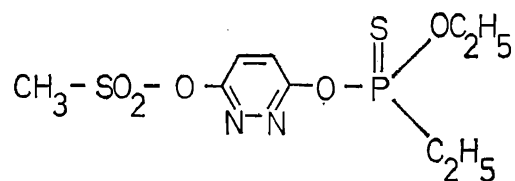
WZÓR 39



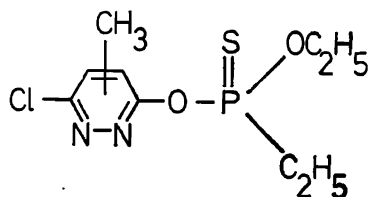
WZÓR 42



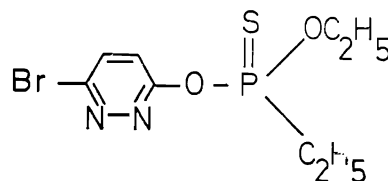
WZÓR 40



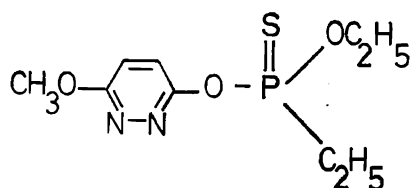
WZÓR 43



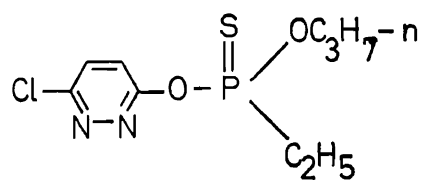
WZOR 44



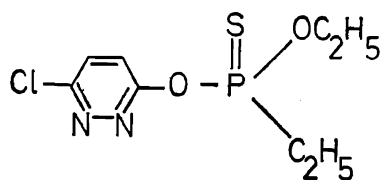
WZOR 47



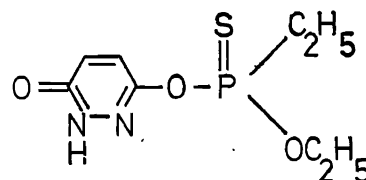
WZOR 45



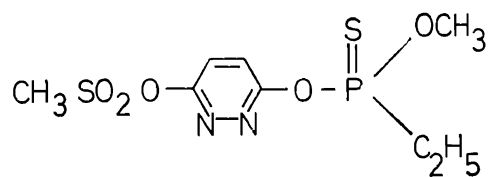
WZOR 48



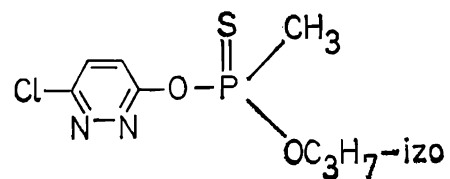
WZOR 46



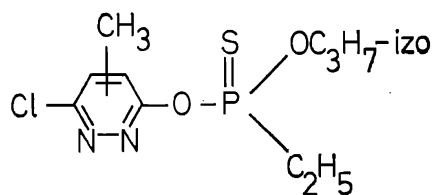
WZOR 49



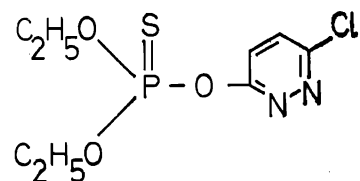
WZÓR 50



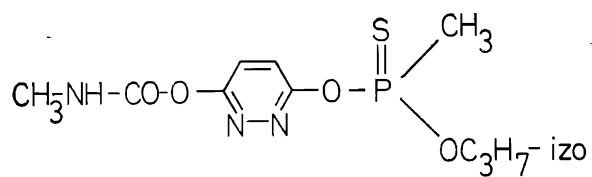
WZÓR 53



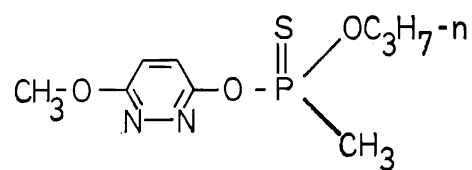
WZÓR 51



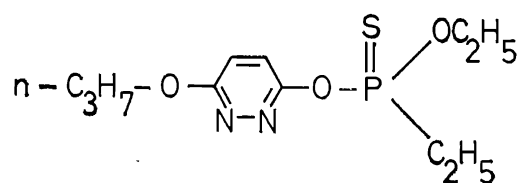
WZÓR 54



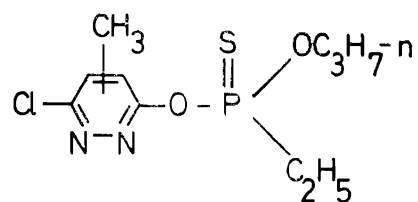
WZÓR 52



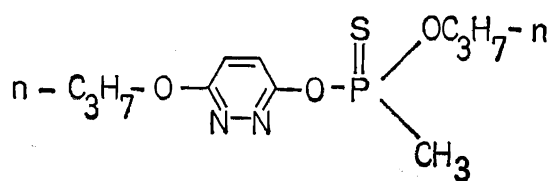
WZÓR 55



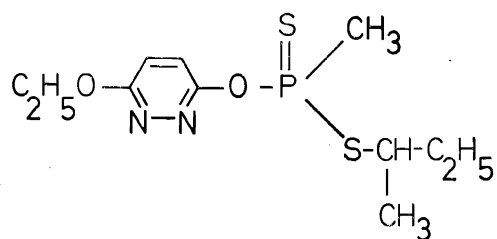
WZÓR 56



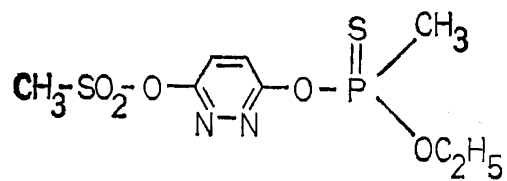
WZÓR 59



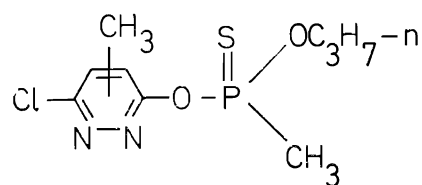
WZÓR 57



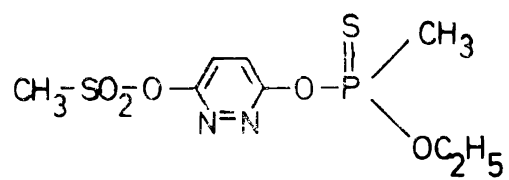
WZÓR 60



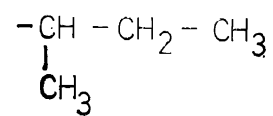
WZÓR 58



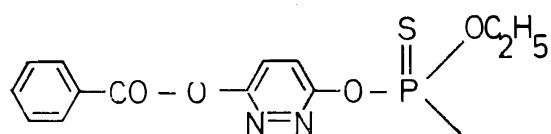
WZÓR 61



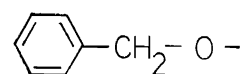
WZOR 62



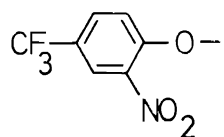
WZOR 65



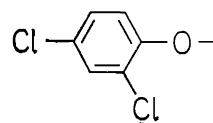
WZOR 63



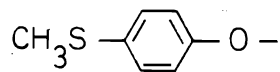
WZOR 66



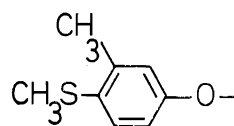
WZOR 64



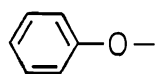
WZOR 67



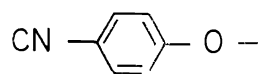
WZÓR 68



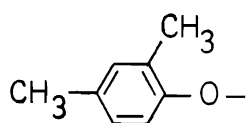
WZÓR 71



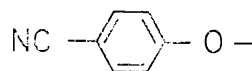
WZÓR 69



WZÓR 72



WZÓR 70



WZÓR 73