



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47078

Kl. 12 o, 26/01
Kl. internat. C 07 c

Montecatini Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica *)

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania estrów fosforowych

Patent trwa od dnia 25 lutego 1961 r.

Pierwszeństwo: 1 marca 1960 r. dla zastrz. 1—9, 11, 12,
28 października 1960 r. dla zastrz. 10 (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pochodnych kwasu fosforowego, o wzorze ogólnym 1, w którym R' i R'' są takimi samymi lub różnymi niskocząsteczkowymi rodnikami alkilowymi, X oznacza tlen lub siarkę, R_1 oznacza prosty lub rozgałęziony nasycony lub nienasycony niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, ewentualnie chlorowcowany, który może zawierać grupę oksyalkilową lub tioalkilową.

Związki te występują w postaci oleistych lub krystalicznych nisko topniejących produktów, rozpuszczalnych w większości organicznych rozpuszczalników. Związki w których X oznacza siarkę są słabo — rozpuszczalne w wodzie, pod-

czas gdy te w których X oznacza tlen na ogół bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie.

Wszystkie związki, o wzorze ogólnym 1 wykazują działanie pasożytoobójcze przeciw insektom domowym (np. *Musca domestica*) lub przeciw owadom szkodliwym w rolnictwie (np. aphides i czerwone pajęczki).

Związki te są absorbowane przez rośliny i przenoszone do wszystkich ich organów. Tę właściwość można wykorzystywać do zwalczania znacznej ilości gatunków pasożytów roślin.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku można rozcieńczać za pomocą stałych lub ciekłych nośników przez dodanie czynników zwilżających, klejących, dyspergujących lub emulgujących.

Można je również mieszać z innymi substancjami o pasożytoobójczym i (lub) grzybobójczym działaniu.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Giuseppe Lesco, Guan-nonantonio Michieli i Giorgio Rossi.

Z pośród związków o wzorze 1, te w których R' i R'' oznaczają grupę metylową lub etylową, a R_1 oznacza resztę metylową, etylową, propylową, izopropylową, propargilową, alilową, chloroetylową, metoksyalkilową lub merkaptotalkilową, wykazują szczególnie wysoką aktywność pasożytniczą.

Przykładami związków szczególnie aktywnych są: metoksymetylenoamid kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, metoksymetylenoamid kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, etoksymetylenoamid kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, propoksymetylenoamid kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, propoksymetylenoamid kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, izopropoksymetylenoamid kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, izopropoksymetylenoamid kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, izopropoksymetylenoamid kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, izopropoksymetylenoamid kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, propargiloksymetylenoamid kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, propargiloksymetylenoamid kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, aliloksymetylenoamid kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, aliloksymetylenoamid kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, beta — metoksyetoksymetylenoamid kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, beta — metoksyetoksymetylenoamid kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, metylomerkaptoetoksymetylenoamid kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, beta — chloroetoksymetylenoamid kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, metoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego, etoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego, izopropoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego, N-propoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego, propargiloksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego, aliloksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego, beta metoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego, beta — metylomerkaptoetoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego.

Zgodnie z wynalazkiem związku, o wzorze ogólnym 1 można wytwarzać przez reakcję soli metalu kwasu dwualkilotio lub dwualkilodwutiofosforowego, o wzorze 2, w którym R' , R'' i X mają wyżej podane znaczenie, a Me ozna-

cza sód lub potas z alkoksymetylenoamidem kwasu monochloroocowego, o wzorze:



w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, w obecności wody lub obojętnego rozpuszczalnika (np. acetonu) w temperaturze 15—20°C, korzystnie w temperaturze 40—50°C, aż do wytrącenia się całego haloidku metalu. Reakcję tę wyjaśnia równanie przedstawione wzorem 3.

Otrzymany produkt reakcji usuwa się przez wlanie do wody lub odparowanie rozpuszczalnika, możliwie pod zmniejszonym ciśnieniem, po usunięciu soli nieorganicznej przez odsączenie.

W przypadku związków w których X oznacza siarkę można je wytwarzać przez reakcję N-metyloamidu kwasu O, O-dwualkilodwutiofosforylooctowego z alkoholem o wzorze R_1OH według równania, które przedstawia wzór 4.

Reakcję prowadzi się w obecności kwasu działającego jako czynnik kondensujący, np. HCl . Jako rozcieńczalnik można stosować nadmiar R_1OH lub rozpuszczalnik taki jak benzen lub mieszaninę obojętnych rozpuszczalników.

Temperatura reakcji wynosi 20—100°C.

Produkt reakcji wyosobnia się w zwykły sposób np. przez dodanie wody (gdy stosowany rozpuszczalnik miesza się z wodą) i (albo) korzystnie przez odparowanie rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników po usunięciu kwasu jako katalizatora.

Jak już wyżej wspomniano można wytwarzać również mieszaniny pasożytnicze, zawierające jeden lub kilka związków o wzorze ogólnym 1, jako pojedynczy aktywny składnik lub w mieszaninie z innymi znanymi substancjami o aktywności pasożytniczej i (albo) z powszechnie stosowanymi dodatkami w mieszaninach pasożytniczych.

Np. można stosować następujące zestawy:

- A. Metoksymetylenoamid kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego — 20 części wag.
metylocellosolve — 70 części wag.
Związki powierzchniowo-czynne składające się z produktu kondensacji tlenu etylenu z alkoholami i kwasami tłuszczowymi — 10 części wag.
- B. Izopropoksymetylenoamid kwasu O, O-dwumetylotiofosforylooctowego — 20 części wag.
ksylen — 70 części wag.
Związki powierzchniowo-czynne składające

się z produktu kondensacji tlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych i alkilofenoli

— 10 części wag.

C. Metoksymetylenoamid kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego — 10 części wag.
Izopropoksymetylenoamid kwasu O, O-dwuetylotiofosforylooctowego — 10 części wag.
metanol — 70 części wag.
Związki powierzchniowo-czynne składające się z produktu kondensacji tlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych i alkilofenoli

— 10 części wag.

D. Metoksymetylenoamid kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego

— 5 części wag

Dwuchlorodwufenylotrójchloroetan

— 35 części wag.

ziemia krzemkowa — 53 części wag.

alkiloarylosulfoniany — 7 części wag.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek:

Przykład I. 50 g wodnego roztworu 30%-owego O, O-dwumetylodwutiofosforanu sodowego dodaje się do 12 g metoksymetylenoamidu kwasu monochlorooctowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 40°C w ciągu 10 minut, mieszając, po czym utrzymuje w temperaturze pokojowej w ciągu 20 godzin.

Olejowy produkt wydziela się i krystalizuje gdy wytrząsa się go z zimną wodą. Następnie odsącza się go i przemywa eterem naftowym.

Kryształy (14 g) rozpuszcza się w 50 ml benzenu i do roztworu dodaje 60 ml eteru naftowego.

Przez odparowanie rozpuszczalnika otrzymuje się 11 g metoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego w postaci bezbarwnych kryształów, o temperaturze topnienia 40—42°C, o wzorze 5.

Przykład II. 40 g N-metyloamidu kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego traktuje się 50 ml bezwodnego metanolu i następnie 3 ml 10%-owego roztworu metanolowego HCl.

Naczynie zamyka się i mieszaninę ogrzewa do temperatury 45°C w ciągu 6 godzin.

Następnie mieszaninę utrzymuje się w temperaturze pokojowej w ciągu 60 godzin, po czym rozcieńcza 150 ml wody i zobojętnia w trakcie mieszania, nasyconym roztworem dwuwęglanu sodowego. Otrzymuje się 36 g krystalicznego produktu, o temperaturze topnienia 40—42°C i o budowie identycznej z produktem otrzymanym sposobem opisanym w przykładzie I.

Analiza: N % znaleziony = 5,35 — 5,38

N % wyliczony = 5,40

Przykład III. 31,2 g soli potasowej kwasu O, O-dwuetylotiofosforowego dodaje się do 20,5 g metoksymetylenoamidu kwasu monochlorooctowego rozpuszczonego w 60 ml acetonu. Mieszaninę ogrzewa się mieszając w temperaturze 40°C w ciągu 10 minut, po czym utrzymuje w temperaturze pokojowej w ciągu 20 godzin.

Otrzymany chlorek potasowy (11 g) oddziela się przez odsączenie, po czym otrzymany przesącz steża się pod zmniejszonym ciśnieniem aż rozpuszczalnik zostanie całkowicie usunięty. Pozostały olej składa się zasadniczo z metoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwuetylotiofosforylooctowego, o wzorze (6).

Analiza: N % znaleziony = 4,76

N % wyliczony = 5,16

Przykład IV. 24,8 g soli potasowej kwasu O, O-dwuetylotiofosforowego traktuje się 31,3 g izopropoksymetylenoamidu kwasu monochlorooctowego w 60 ml acetonu.

Mieszaninę ogrzewa się w ciągu pół godziny, po czym pozostawia na 15 godzin.

Prowadząc operację jak w przykładzie III, otrzymuje się 44 g produktu, który zasadniczo składa się z izopropoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwuetylotiofosforylooctowego o wzorze (7).

Analiza: N % znaleziony = 4,24

N % wyliczony = 4,68

Przykład V. 30 g metyloamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego traktuje się 40 ml metanolu i 2 ml 10%-owego roztworu metanolowego HCl.

Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 45°C w ciągu 6 godzin w zamkniętym naczyniu. Mieszaninę utrzymuje się w ciągu 48 godzin w temperaturze pokojowej, po czym traktuje 100 ml wody.

Oddziela się ciecz oleista, którą rozcieńcza się chlorkiem metylenu i przemywa H₂O.

Po całkowitym usunięciu rozpuszczalnika, otrzymuje się 24 g metoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwutiofosforylooctowego, o wzorze 8.

Analiza: P % znaleziony = 10,57

P % wyliczony = 10,79

Przykład VI. 40 g metyloamidu kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego traktuje się 50 ml bezwodnego alkoholu etylowego i 30 ml 10%-owego etanolowego roztworu HCl. Przez prowadzenie operacji w sposób opisany w przykładzie V otrzymuje się około 40 g etoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 9 w postaci stałej masy (temperatura topnienia 25°C).

Analiza: $N\%$ znaleziony = 5,10

$N\%$ wyliczony = 5,12

Przykład VII. 41 g metyloamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego traktuje się 9 g alkoholu izopropylowego, 50 ml octanu etylu i 3 ml 10%-owego izopropanolowego roztworu HCl.

Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 45°C w ciągu 6 godzin w zamkniętym naczyniu, po czym utrzymuje w temperaturze pokojowej w ciągu 15 godzin.

Produkt reakcji zobojętnia się wodnym nasyconym roztworem NaHCO_3 .

Dodaje się 50 ml CH_2Cl_2 i następnie przemycwa dwukrotnie produkt reakcji 100 ml wody, po czym rozpuszczalnik odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymuje się 40 g bezbarwnego oleju, który składa się zasadniczo z izopropoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego o wzorze 10.

Analiza: $N\%$ znaleziony = 4,36

$N\%$ wyliczony = 4,44

Przykład VIII. 37 g metyloamidu kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego traktuje się 40 ml octanu etylu, 9 g alkoholu izopropylowego i 4 ml 10%-owego roztworu izopropanolowego HCl.

Prowadząc operacje jak w przykładzie VII otrzymuje się 37 g bezbarwnego oleju, składającego się zasadniczo z izopropoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze (11).

Analiza: $N\%$ znaleziony = 4,71

$N\%$ wyliczony = 4,87

Przykład IX. 31 g metyloamidu kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego traktuje się w sposób opisany w przykładzie VII, 30 ml octanu etylu, 7,5 g alkoholu n-propylowego i 3 ml 10%-owego roztworu propanolowego HCl. Otrzymuje się 31,5 g oleju, składającego się zasadniczo z propoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze (12).

Analiza: $N\%$ znaleziony = 4,80

$N\%$ wyliczony = 4,87

Przykład X. 41 g metyloamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego traktuje się w sposób opisany w przykładzie VII, 50 ml octanu etylu, 9 g alkoholu n-propylowego i 5 ml 10%-owego roztworu propanolowego

HCl; otrzymuje się 41,5 g produktu składającego się zasadniczo z propoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego o wzorze 13.

Analiza: $N\%$ znaleziony = 4,40

$N\%$ wyliczony = 4,44

Przykład XI. 37 g metyloamidu kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego traktuje się w sposób opisany w przykładzie VII 11 g alkoholu propargilowego, 50 ml octanu etylu i 10 ml benzenowego roztworu nasyconego HCl, otrzymuje się 39 g oleju składającego się zasadniczo z propargiloksymetylenoamidu kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego o wzorze 14.

Analiza: $N\%$ znaleziony = 4,62

(wyliczony = 4,94)

$P\%$ znaleziony = 10,68

(wyliczony 10,94)

Przykład XII. 41 g metyloamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego traktuje się w sposób opisany w przykładzie VII, 11 g alkoholu propargilowego, 40 ml octanu etylu i 10 ml benzenu nasyconego HCl. Wydziela się 44 g oleju zasadniczo składającego się z propargiloksymetylenoamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 15.

Analiza: $P\%$ znaleziony = 9,46

$P\%$ wyliczony = 9,95

Przykład XIII. 37 g metyloamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego traktuje się w sposób podany w przykładzie VII 11,3 g alkoholu allilowego, 50 ml octanu etylu i 10 ml benzenu nasyconego HCl. Wydziela się 38 g oleju składającego się zasadniczo z alliloksymetylenoamidu kwasu O, O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 16.

Analiza: $N\%$ znaleziony 4,76

$N\%$ wyliczony 4,91

Przykład XIV. 41 g metyloamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego traktuje się sposobem podanym w przykładzie VII, 11,3 g alkoholu allilowego 50 ml octanu etylu i 10 cm^3 benzenu nasyconego HCl. Wydziela się 43 g oleju zasadniczo składającego się z alliloksymetylenoamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego o wzorze 17.

Analiza: $N\%$ znaleziony = 4,23

$N\%$ wyliczony = 4,47

Przykład XV. 41 g metyloamidu kwasu O, O - dwuetylodwutiofosforylooctowego traktuje się w sposób podany w przykładzie VII 14,8 g

2-metoksyetanolu, 50 ml octanu etylu i 10 ml benzenu nasyconego HCl; wydziela się 45 g oleju, zasadniczo składającego się z β -metoksyetoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 18.

Analiza: N% znaleziony = 4,02

N% wyliczony = 4,23

Przykład XVI. 37 g metololoamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego traktuje się w sposób opisany w przykładzie VII, 14,8 g 2-metoksyetanolu, 50 ml octanu etylu i 10 ml benzenu nasyconego HCl. Otrzymuje się 42 g oleju zasadniczo składającym się z β -metoksyetoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 19.

Analiza: P% znaleziony = 10,11

P% wyliczony = 10,22

Przykład XVII. 41 g metyloloamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego traktuje się w sposób opisany w przykładzie VII, 18 g 2-metylomerkaptioetanolu 50 ml octanu etylu i 10 ml benzenu nasyconego HCl. Otrzymuje się 51 g oleju, składającego się zasadniczo z metylomerkaptioetoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 20.

Analiza: N% znaleziony = 3,67

N% wyliczony = 4,03

Przykład XVIII. 37 g metyloloamidu kwasu O, O - dwuetylodwutiofosforylooctowego traktuje się w sposób opisany w przykładzie VII, 15,7 g 2-chloroetanolu, 50 ml octanu etylu i 10 ml benzenu nasyconego HCl. Otrzymuje się 42,5 g oleju, składającego się z β -chloroetoksymetylenoamidu kwasu O, O-dwuetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 21.

Analiza: N% znaleziony = 4,32

N% wyliczony = 4,55

Przykład XIX. 38,8 g metyloloamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego traktuje się 50 ml bezwodnego metanolu, a następnie 3 ml 10%-owego roztworu metanolowego HCl. Naczynie zamyka się i mieszaninę ogrzewa do temperatury 45°C w ciągu 6 godzin, po czym pozostawia na 15 godzin w temperaturze pokojowej.

Mieszaninę odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość traktuje 50 ml chlorku metylenu; przemywa 30 ml nasyconego roztworu NHCO_3 i w końcu 70 ml wody. Po osuszeniu mieszaniny bezwodnym MgSO_4 i odparowaniu rozpuszczalnika, otrzymuje się pozostałość skła-

dającą się z 37 g jasno-słomkowo zabarwionego oleju, posiadającego:

$$D_{\frac{20}{4}} = 1,265 \text{ i } n_D^{20} = 1,5300$$

Olej składa się zasadniczo z metoksymetylenoamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego o wzorze 22.

N wyliczony = 5,12%; N znaleziony = 4,65 — 4,86%

Przykład XX. 38,8 g metyloloamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego traktuje się 50 ml absolutnego etanolu, po czym 3 ml 10%-owego roztworu etanolowego HCl.

Prowadząc operacje jak w przykładzie XIX, otrzymuje się jako pozostałość 37 g jasno-słomkowo zabarwionego oleju, o

$$D_{\frac{20}{4}} = 1,230 \text{ i } n_D^{20} = 1,5245$$

Olej składa się zasadniczo z etoksymetylenoamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego o wzorze 23.

P wyliczony = 10,78%; P znaleziony = 10,63 — 10,65%

Przykład XXI. 38,8 g metyloloamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego zawieszają się w 40 ml octanu etylu; dodaje się 9 g alkoholu izopropylowego i 3 ml 10%-owego roztworu izopropanolowego HCl. Mieszaninę ogrzewa się stale mieszając w ciągu 6 godzin do temperatury 45°C i pozostawia w temperaturze pokojowej w ciągu 15 godzin.

Mieszaninę przemywa się 30 ml nasyconego roztworu NaHCO_3 , a następnie 50 ml wody. Po osuszeniu bezwodnym MgSO_4 i odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się jako pozostałość 38 g zabarwionego jasno-słomkowo oleju o

$$D_{\frac{20}{4}} = 1,233 \text{ i } n_D^{20} = 1,5253$$

Olej składa się zasadniczo z izopropoksymetylenoamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego o wzorze 24.

N wyliczony = 4,64%; N znaleziony = 4,68 — 4,69%

Przykład XXII. 38,8 g metyloloamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego zawieszają się w 50 ml octanu etylu, dodaje się 9 g alkoholu propylowego, a następnie 5 ml 10%-owego roztworu propanolowego HCl.

Prowadząc operacje w sposób opisany w przykładzie XXI otrzymuje się 37 g jasno-słomkowo zabarwionego oleju o

$$D \frac{20}{4} = 1,233 \text{ i } n \frac{20}{D} = 1,5273$$

Olej składa się zasadniczo z propoksymetylenoamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego o wzorze (25).

P — wyliczony = 10,28%; P znaleziony = 10,64—10,63%

Przykład XXIII. 38,8 g metyloamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego zawieszają się w 50 ml octanu etylu, następnie dodaje 11 g alkoholu propargilowego i 10 ml benzenu nasyconego na zimno gazowym HCl. Mieszaninę ogrzewa się często mieszając w ciągu 6 godzin do temperatury 45°C po czym pozostawiono w ciągu 15 godzin w temperaturze pokojowej. Mieszaninę przemywa się 120 ml 4%-owego roztworu NaHCO₃ i następnie 50 ml wody. Po osuszeniu nad bezwodnym MgSO₄ i odparowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymano 38 g czerwono zabarwionego oleju o

$$D \frac{20}{4} = 1,257 \text{ i } n \frac{20}{D} = 1,5360$$

Olej składa się zasadniczo z propargiloksymetylenoamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 26.

P wyliczony = 10,41%; P znaleziony = 10,46—10,64%

Przykład XXIV. 38,8 g metyloamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego zawieszają się w 50 ml octanu etylu, po czym dodaje się 11,3 g alkoholu alilowego i 10 cm³ benzenu nasyconego na zimno gazowym HCl. Prowadząc operacje jak w przykładzie XXI, otrzymuje się 35,5 g jasno-słomkowo zabarwionego oleju o

$$D \frac{20}{4} = 1,234 \text{ i } n \frac{20}{D} = 1,5387$$

Olej składa się zasadniczo z aliloksymetylenoamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 27.

P wyliczony = 10,34%; P znaleziony = 10,47—10,41%

Przykład XXV. 38,8 g metyloamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego zawieszają się w 50 ml octanu etylu; dodaje się 14,8 g metoksyetylowego alkoholu, a następnie 10 ml benzenu nasyconego na zimno gazowym HCl. Prowadząc operacje jak w przykładzie XXI otrzymuje się 39 g słomkowo zabarwionego oleju o

$$D \frac{20}{4} = 1,234; n \frac{20}{D} = 1,5231$$

Olej składa się zasadniczo z β-metoksyetoksymetylenoamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 28.

P wyliczony = 9,76%; P znaleziony = 9,95—9,99%

Przykład XXVI. 38,8 g metyloamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego zawieszają się w 50 ml octanu etylu; do zawiesiny dodaje się 18 g β-metylomerkaptetanolu, a następnie 10 cm³ benzenu nasyconego na zimno gazowym HCl. Przez prowadzenie operacji jak w przykładzie XXI, otrzymuje się 36 g żółto zabarwionego oleju o

$$D \frac{20}{4} = 1,281; n \frac{20}{D} = 1,5529$$

Olej składa się zasadniczo z β-metylomerkaptotoksymetylenoamidu kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 29

P wyliczony = 5,29%; P znaleziony = 9,09%

Wyniki skuteczności aktywności pasożytoobójczej otrzymane w próbach laboratoryjnych.

Do przedstawienia aktywności owadobójczej i pasożytoobójczej związków otrzymanych w poprzednich przykładach służy następujące sprawozdanie z przeprowadzonych prób.

Próba 1. Aktywność wobec Musca domestica przy miejscowym stosowaniu. Dawki mające na celu spowodowanie 50% śmiertelności owadów, przez stosowanie acetonowych roztworów produktów otrzymanych w przykładach 1—18 przez podawanie miejscowe za pomocą mikro-strzykawki, samicom much, w piątym dniu ich życia, są następujące:

Produkt otrzymany w przykładzie Nr	LD/50 γ/mucha
1	0,105
3	0,450
4	1,200
5	1,500
6	0,260
7	0,660
8	0,380
9	0,263
10	0,630
11	0,305
12	0,460
13	0,390
14	0,650
15	0,800
16	0,378
17	0,840
18	0,330

Próba 2. Aktywność wobec *Aphis fabae* (kontakt.) Stężenia potrzebne do wywołania 95% śmiertelności przez traktowanie w standardowych warunkach odpowiednio zestawionymi wodnymi zawiesinami związków badanych roślin dużej fasoli, zakażonych bezskrzydłymi partenogenicznymi samicami *Aphis fabae* wyhodowanymi w sztucznym świetle są następujące:

Produkt otrzymany w przykładzie Nr	Stężenie części na milion
1	8,2
3	5,0
4	3,0
5	5,5
6	10,0
7	12,0
8	20,0
9	9,0
10	10,0
11	14,0
12	9,0
13	9,0
14	9,0
15	10,0
16	27,0
17	15,0
18	13,0

Próba 3. Aktywność wobec *Tetranychus telarius*.

W celu otrzymania 95% śmiertelności mieszanej populacji *Tetranychus telarius* z młami o różnych stadiach rozwoju, hodowanych na roślinach fasoli w sztucznym świetle, przez traktowanie roślin w standardowych warunkach wodnymi zawiesinami omawianych związków, potrzebne są następujące stężenia:

Produkt otrzymany w przykładzie Nr	Stężenie części na milion
1	7,8
3	9,0
4	17,0
5	3,6
6	32,0
7	11,0
8	28,0
9	12,0
10	16,0
11	21,0
12	27,0
13	24,0
14	10,0
15	37,5
16	100,0
17	56,0
18	28,0

Próba 4. Aktywność wobec *Aphis fabae*, metodą ogólnoustrojową za pomocą układu korzeniowego. W celu osiągnięcia 95% śmiertelności w ciągu 6 dni bezskrzydłych partenogenicznych samic *Aphis fabae*, wyhodowanych w sztucznym świetle, na roślinach dużej fasoli, których układ korzeniowy zanurzono w wodną zawiesinę z odpowiednio zestawionego produktu, poddawanego badaniu, potrzebne są następujące dawki:

Produkt otrzymany w przykładzie Nr	Stężenie części na milion
1	0,67
3	0,17
4	0,45
5	0,32
6	0,80
7	0,64
8	1,60
9	1,30
10	0,22
12	0,80
13	0,80
14	0,86
15	0,60
17	0,52
18	0,90

Próba 5. Aktywność wobec *Musca domestica* (stosowanie miejscowe). Przez stosowanie miejscowe za pomocą mikro-strzykawki roztworu acetonowego związków, poddawanych badaniu, w piątym dniu życia samicom much, przeciętny procent śmiertelności podany w tablicy I, otrzymany jest po 20 godzinach. W tablicy są wymienione także dawki mające na celu otrzymanie 50% śmiertelności owadów.

Tablica I.

Aktywność wobec much (*Musca domestica*) przez stosowanie miejscowe

Produkt	Dawka γ /mucha	% śmiertelności po 20 godzinach	LD 50 γ mucha
metoksymetylenoamid	0,300	100	
kwasu O-metylo,	0,225	92	
O-etylodwutiofosforylooctowego	0,168	68	0,15
	0,126	29	
etoksymetylenoamid	0,66	100	
kwasu O-metylo, O-e-	0,45	81	
tylodwutiofosforylooctowego	0,34	48	0,35
	0,25	11	

Pr o d u k t	Dawka g/mucha	% śmiertel- ności po 20 godzinach	LD 50 g/mucha
izopropoksymetyleno- amid kwasu O-metylo, O-etyłodwutiofosfo- rylooctowego	0,667 0,500 0,375 0,281	100 93 58 19	0,35
izopropoksymetylene- noamid kwasu O-mety- lo, O-etyłodwutiofos- forylooctowego	0,667 0,500 0,375 0,281	100 93 58 19	0,35
n-propoksymetyleno- amid kwasu O-metylo, O-etyłodwutiofosfory- looctowego	0,800 0,600 0,450 0,337	100 90 64 31	0,4
propargiloksymetylene- noamid kwasu O-me- tylo, O-etyłodwutio- fosforylooctowego	0,600 0,450 0,340 0,250	100 89 53 17	0,328
alliloksymetyleno- amid kwasu O-mety- lo, O-etyłodwutiofos- forylooctowego	0,888 0,666 0,500 0,375 0,281	100 97 76 50 13	0,39
β-metoksyetoksyme- tylenoamid O-metylo, O-etyłodwutiofosfory- looctowego	1,000 0,800 0,600 0,450 0,337	100 98 88 54 24	0,43
β-metylomerkaptoeto- ksymetylenoamid kwa- su O-metylo, O-etylo- dwutiofosforyloocto- wego	1,2 0,8 0,6 0,45 0,337	100 90 76 49 27	4,15

Próba 6. Aktywność wobec *Aphis fabae* przez zanurzenie. Przez zanurzenie populacji bezskrzydłych, partenogenicznych samic aphides, wyhodowanych na roślinach dużej fasoli, w standardowych warunkach w wodnej zawieszynie odpowiednio zestawionych związków, poddawanych badaniu, otrzymano po 24 godzinach przeciętny procent śmiertelności podany w tablicy II.

Tablica podaje również dawki aktywnej substancji potrzebne do otrzymania 95% śmiertelności owadów.

Tablica II.

Aktywność wobec aphides (*Aphis fabae*)
przez zanurzenie

Pr o d u k t	Dawka części substancji czyn- nej na milion	% śmiertel- ności po 20 godzinach	LD 95 części substancji czyn- nej na milion
metoksymetyleno- amid kwasu O-metylo, O-etyłodwutiofosfory- looctowego	5,0 2,50 1,25 0,62 0,31 0,16	100 95 69 28 7 1	2,5
etoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-e- tyłodwutiofosforylo- octowego	5,00 2,50 1,25 0,62	100 95 62 18	2,5
izopropoksymetyleno- amid kwasu O-metylo, O-etyłodwutiofosfo- rylooctowego	10,0 5,0 2,5 1,25	100 90 49 10	6,1
n-propoksymetyleno- amid kwasu O-metylo, O-etyłodwutiofosfo- rylooctowego	10,0 5,0 2,5 1,25	100 98 72 24	4,2
propargiloksymetylene- noamid kwasu O-me- tylo, O-etyłodwutio- fosforylooctowego	10,0 5,0 2,5 1,25	100 99 65 15	5
alliloksymetyleno- amid kwasu O-metylo, O-etyłodwutiofosfo- rylooctowego	10,0 5,0 2,5 1,25 0,62	100 99 90 43 10	3,3
β-metoksyetoksyme- tylenoamid kwasu O-metylo, O-etylo- dwutiofosforyloocto- wego	20,0 10,0 5,0 2,5 1,25	100 99 93 65 30	6
β-metylomerkapto- etoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-e- tyłodwutiofosforylo- octowego	125 62 31 16	100 92 55 20	72

Próba 7. Aktywność wobec *Aphis fabae* meto-
dą ogólnoustrojową za pomocą układu korze-
niowego. Część podziemną młodych roślin du-
żej fasoli zakażoną przez aphides wprowadza

się do małych naczyń z zabarwionego szkła zawierających wodną zawiesinę produktu, podawanego badaniu. Małe naczynia trzyma się w odpowiednim dla owadów miejscu w ciągu 7 dni. Śmiertelność aphides żyjących na górnej części rośliny sprawdza się codziennie, przy czym końcowe badanie prowadzi się na 7 dzień. Tablica III podaje przeciętny procent śmiertelności i dawki potrzebne do osiągnięcia 95% śmiertelności.

Tablica III

Aktywność wobec *Aphis fabae* metodą ogólnoustrojową za pomocą układu korzeniowego

Produkt	Dawka części substancji czynnej na milion	% śmiertelności na 7 dzień	LD 50 części substancji czynnej na milion
metoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	0,400 0,200 0,100 0,050 0,025	100 98 90 46 23	0,14
etoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	0,500 0,250 0,125 0,062 0,031	100 98 76 31 10	0,2
izopropoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	0,62 0,31 0,16 0,08	100 81 39 0	0,48
n-propoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	0,500 0,250 0,125 0,062	100 70 25 22	0,46
propargiloksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	1,25 0,62 0,31 0,16	100 98 89 43	0,43
alliloksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	0,62 0,31 0,16 0,08	100 90 49 15	0,38
β-metoksyetoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	1,000 0,500 0,250 0,125 0,062	100 98 86 40 8	0,35
β-metylomerkaptoetoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	2,00 1,00 0,50 0,25	100 83 40 23	1,5

Próba 8. Aktywność wobec *Tetranychus telarius*. Przez zanurzenie mieszanej populacji dorosłych moli, wyhodowanych na roślinach fasoli w standartowych warunkach, w zawieszynie wodnej z odpowiednio zestawionych produktów, poddawanych badaniu, otrzymano po 24 godzinach przeciętną śmiertelność podaną w tablicy IV. W tablicy IV są również umieszczone dawki potrzebne do osiągnięcia 95% śmiertelności acarus.

Tablica IV.

Aktywność wobec acarus (*Tetranychus telarius*) przez zanurzenie.

Produkt	Dawka części substancji czynnej na milion	% śmiertelności po 24 godzinach	LD 95 części substancji czynnej na milion
metoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	2,50 1,25 0,62 0,31	100 84 42 4	1,7
etoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	5,0 2,5 1,25 0,62	100 93 23 7	2,7
izopropoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	10,00 5,00 2,50 1,25	100 92 85 13	6
n-propoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	10,00 5,0 2,5 1,25	100 99 75 14	3,8
propargiloksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	10,00 5,00 2,50 1,25	100 94 75 25	5
alliloksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	20,00 10,00 5,00 2,50 1,25	100 98 88 50 8	7
β-metoksyetoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	20,00 10,00 5,00 2,50 1,25	100 99 85 47 14	7
β-metylomerkaptoetoksymetylenoamid kwasu O-metylo, O-etylodwutiofosforylooctowego	500 250 125 62 31	100 98 87 54 17	180

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów fosforowych, o wzorze ogólnym 1, w którym R' i R'' oznaczają niskocząsteczkowe rodniki alkilowe przy czym R' jest taki sam lub różny od R'', X oznacza tlen lub siarkę, a R₁ oznacza nasycony lub nienasycony niskocząsteczkowy, prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy, ewentualnie chlorowcowany, który może zawierać grupę oksyalkilową lub tioalkilową, znamieny tym, że sól metalu kwasu O, O-dwualkilotio- lub O, O-dwualkilodwutiofosforowego, o wzorze 2 w którym R', R'' i X mają wyżej podane znaczenie, a Me oznacza sól lub potas wprowadza się w reakcję w temperaturze 15—50°C, w obecności obojętnego rozpuszczalnika z alkoksymetylenoamidem kwasu monochlorooctowego o wzorze:



w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie.

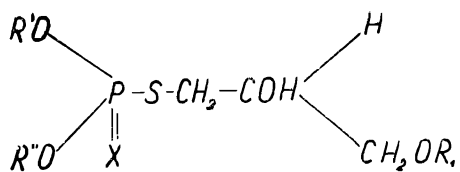
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 40 do 50°C.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako obojętny rozpuszczalnik stosuje się aceton.
4. Odmiana sposobu wytwarzania związków o wzorze ogólnym 1, w którym R' i R'' i R₁ mają wyżej podane znaczenie, znamienna tym, że wprowadza się w reakcję w temperaturze 20—100°C w obecności kwasu jako czynnika kondensującego w roztworze jednego lub kilku obojętnych rozcieńczalników N-metyloamidu kwasu O, O-dwualkilodwutiofosforylooctowego, w którym R' i R'' mają wyżej podane znaczenie z alkoholem typu R₁OH, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, zgodnie z reakcją przedstawioną wzorem 4.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że jako czynnik kondensujący stosuje się

kwas chlorowcowodorowy, korzystnie HCl.

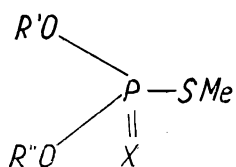
6. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamieny tym, że stosuje się jako rozcieńczalnik benzen lub ten sam alkohol, z którym kondensuje się N-metyloamid kwasu O, O-dwualkilodwutiofosforylooctowego.
7. Sposób według zastrz. 4—6, znamieny tym, że jako czynnik kondensujący stosuje się 10% roztwór propanolowy, izopropanolowy lub benzenowy HCl.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że stosuje się jako produkt wyjściowy związki, w których R' i R'' są rodnikami metylowymi.
9. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że stosuje się jako produkt wyjściowy związki, w których R' i R'' są rodnikami etylowymi.
10. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że stosuje się jako produkt wyjściowy związki, w których R' oznacza rodnik metylowy, a R'' oznacza rodnik etylowy.
11. Sposób według zastrz. 1—8, znamieny tym, że stosuje się jako produkt wyjściowy związek, w którym R₁ oznacza alkil zawierający nie więcej niż 5 atomów węgla, chloroalkil, alkoksyalkil lub metylomerkaptoalkil.
12. Sposób wytwarzania estrów fosforowych według zastrz. 11, znamieny tym, że stosuje się jako produkt wyjściowy związek, w którym R₁ oznacza CH₃, C₂H₅, (CH₂)₂CH₃, CH(CH₃)₂, CH₂C— = CH, CH₂CH=CH₂, CH₂CH₂OCH₃, CH₂CH₂SCH₃ lub CH₂CH₂Cl—

Montecatini Società
Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica

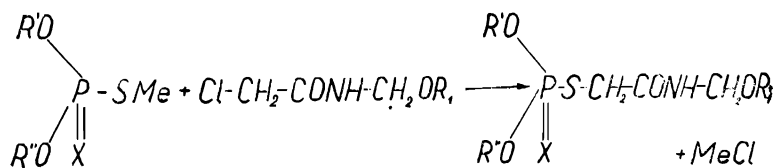
Zastępca: mgr. Józef Kamiński
rzecznik patentowy



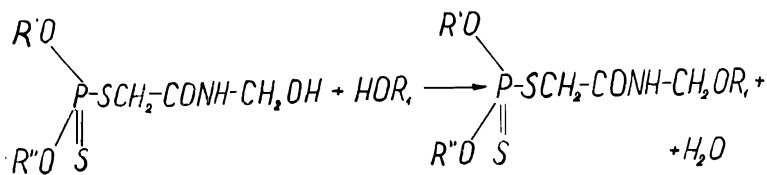
wzór 1



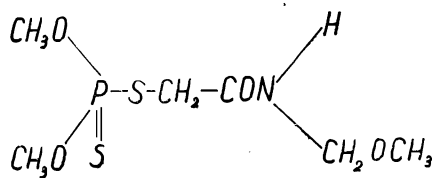
wzór 2



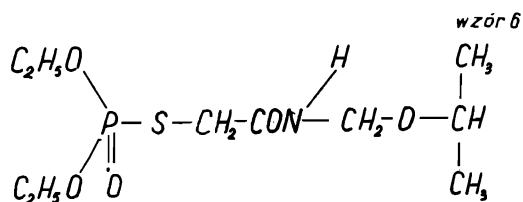
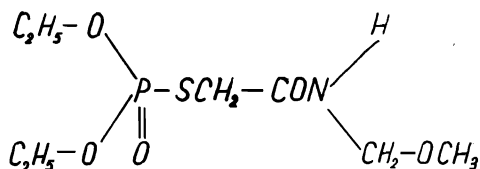
wzór 3



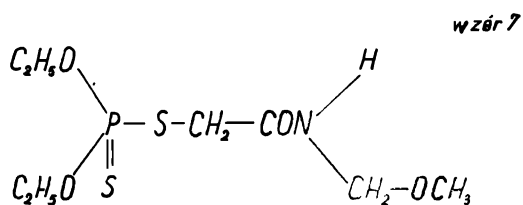
wzór 4



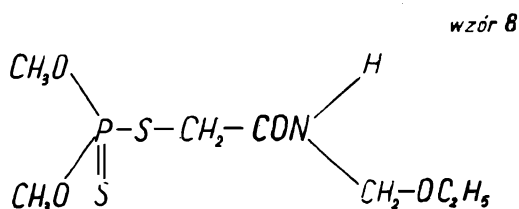
wzór 5



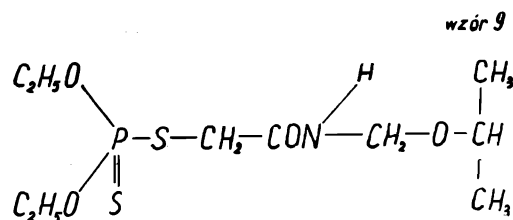
wzór 6



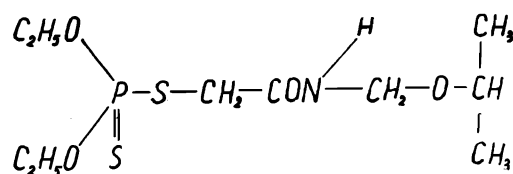
wzór 7



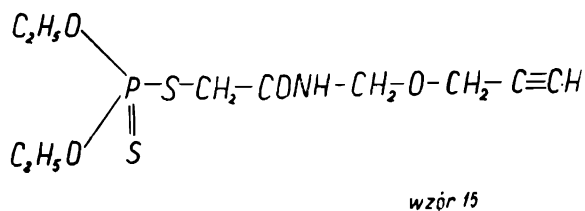
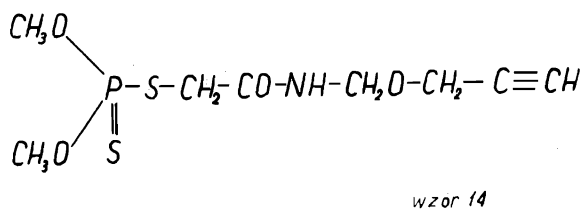
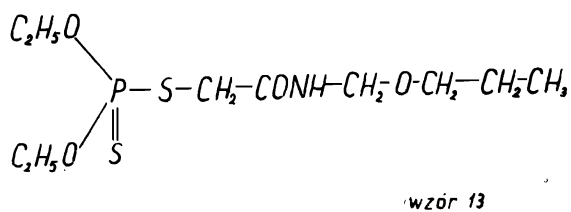
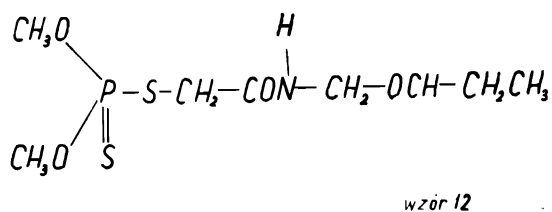
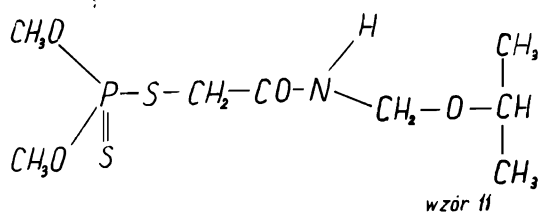
wzór 8

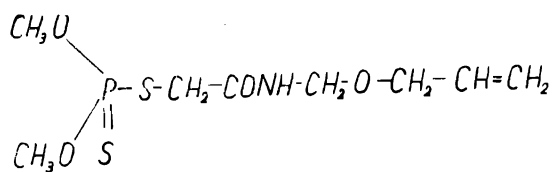


wzór 9

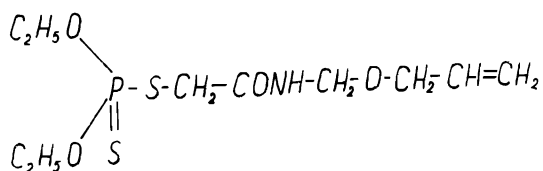


wzór 10

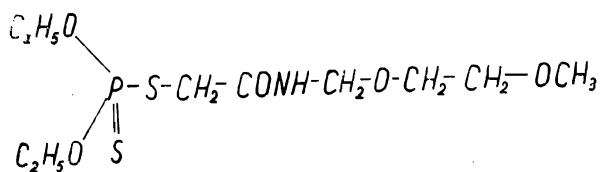




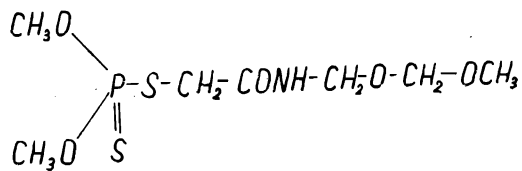
wzór 16



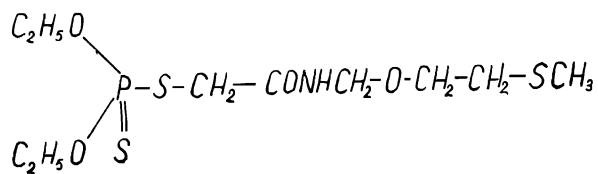
wzór 17



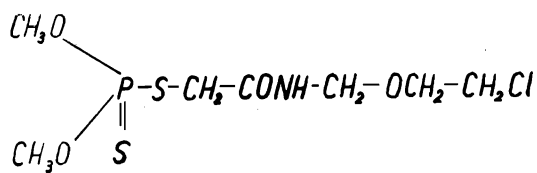
wzór 18



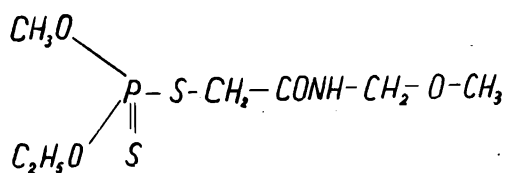
wzór 19



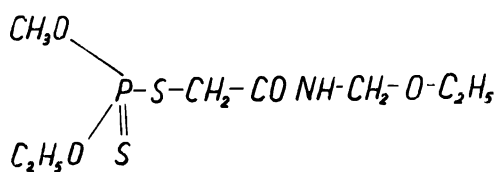
wzór 20



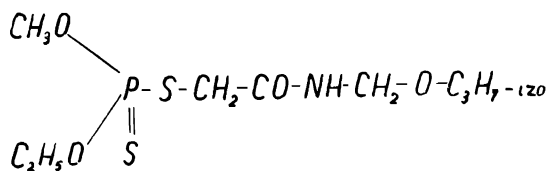
wzór 21



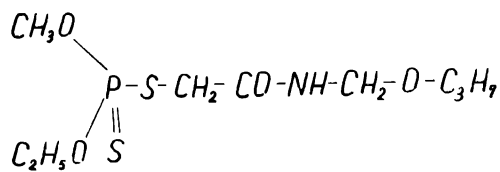
wzór 22



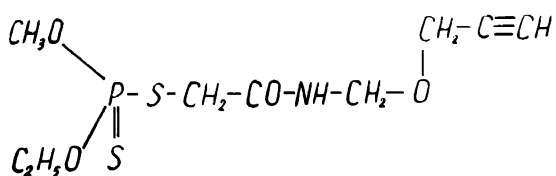
wzór 23



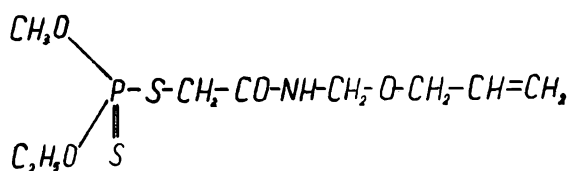
wzór 24



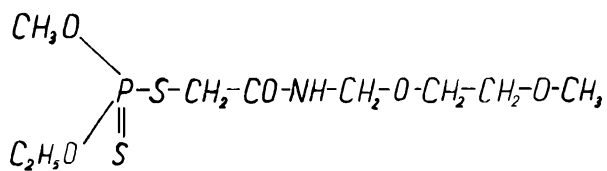
wzór 25



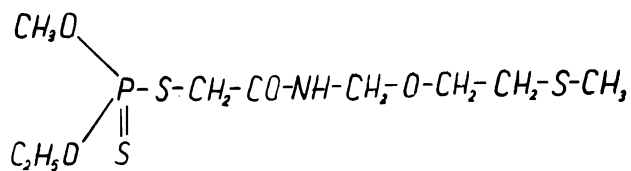
wzór 26



wzór 27



wzór 28



wzór 29