



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

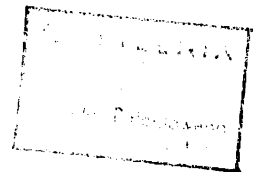
Zgłoszono: 25.09.1975 (P. 183566)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.1976

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1979

Int. Cl.<sup>2</sup> A01N 9/36



Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

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

### Środek owadobójczy i roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i roztoczobójczy zawierający jako substancją czynną nowe estry lub estro-amidy kwasu pirydazyntio/ tiono/tiolo/fosforowego/fosfonowego).

Jest znane, że 0,0-dwualkilo-0-pirydazyntio-estry kwasu tionofosforowego, np. ester 0,0-dwuetylo-0-/1-fenilo-1,6-dwu-wodoro-6-ketopirydazyntio-estry (1,6-dwu-wodoro-6-ketopirydazyntio-estry), 0,0-dwuetylo-0-/1-hydroksymetylo-1,6-dwu-wodoro-6-ketopirydazyntio-estry (1,6-dwu-wodoro-6-ketopirydazyntio-estry) oraz 0,0-dwuetylo-0-[1-p-metylofenilo-1,6-dwu-wodoro-6-ketopirydazyntio-estry], wykazują właściwości owadobójcze i roztoczobójcze (porównaj opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 759 937, opublikowany opis zgłoszenia patentowego 20 025/72 oraz Journal of Organic Chemistry, tom 26, nr 9 (1961), strony 3382—3386).

Stwierdzono, że nowe estry lub estramidy kwasu pirydazyntio/tiono/tiolo/fosforowego/fosfonowego/ o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, R' oznacza grupę fenyłową, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę alko-ksylową o 1—6 atomach węgla, grupę alkilotiową o 1—6 atomach węgla, grupę alkiloaminową lub grupę dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla w każdym z łańcuchów alkoholowych, podstawniki R'' i R''' mogą być takie same lub różne i ozna-czać atom wodoru lub grupę metylową, R'''' ozna-cza atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową

2

lub grupę chlorowcoalkilową o 1—3 atomach wę-gła, podczas gdy n oznacza liczbę całkowitą z za-kresu 1—4, a X oznacza atom tlenu lub atom siarki, wykazują silne właściwości owadobójcze i roztoczobójcze.

Nowe estry lub estroamidy kwasu pirydazyntio/ tiono/tiolo/fosforowego/fosfonowego/ o wzorze 1 otrzymuje się wówczas, gdy halogenki estrów lub estroamidów kwasu /tiono/tiolo/fosforowego/fosfo-nowego/ o wzorze 2, w którym R, R' i X mają wyżej podane znaczenia a Hal oznacza atom chlo-rowca, poddaje się reakcji z pochodnymi 1-fenilo-3-hydroksy-1,6-dwu-wodoropirydazyntio-6 o wzo-rze 3, w którym R<sup>IV</sup> i n mają wyżej podane zna-czenia, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika i ewentualnie w obecności środków wiążących kwasy.

Nieoczekiwanie okazało się, że estry lub estro-amidy kwasu pirydazyntio/tiono/tiolo/fosforowego/ /fosfonowego/ odznaczają się lepszym działaniem owadobójczym i roztoczobójczym niż znane do-tychczas pochodne 0,0-dwuetylo-0-pirydazyntio-estry kwasu tionofosforowego o podobnej budo-wie i tym samym kierunku działania. Te nowe substancje działają przy tym nie tylko na owady i roztocza będące szkodnikami roślin ale również na szkodniki higieny i szkodniki zapasów oraz w dziedzinie medycyny i weterynarii na zewnętrz-  
ne pasożyty zwierzęce, np. na pasożytnicze larwy

much. Substancje te stanowią zatem istotne wzbogacenie stanu techniki.

Jeżeli jako substancje wyjściowe stosuje się na przykład chlorek 0-etylo-0-II-rzęd.-butylowego estru kwasu tionofosforowego i 1-/3,5-dwu-trójfluorometylo-fenilo-/3-hydroksy-6-ketopirydazynę, to przebieg reakcji można przedstawić w sposób podany na schemacie 1.

Stosowane substancje wyjściowe są w ogólności jednoznacznie zdefiniowane wzorami 2 i 3. Najkorzystniej jest jednakże jeśli we wzorach tych R oznacza prostolanicuchową lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—5, a zwłaszcza o 1—4 atomach węgla, R' oznacza grupę fenylową, prostolanicuchową lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—3, a zwłaszcza o 1 lub 2 atomach węgla, prostolanicuchową lub rozgałęzioną grupę alkoksylową lub alkilotiową o 1—5, a zwłaszcza o 1—4 atomach węgla w każdej z tych grup, grupę alkiloaminową lub grupę dwualkiloaminową o 1—3, a zwłaszcza o 1 lub 2 atomach węgla w każdym z łańcuchów alkilowych, R'' i R''' oznaczają atom wodoru lub grupę metylową, R<sup>IV</sup> oznacza atom wodoru, atom chlorowca, a zwłaszcza atom chloru, grupę nitrową lub grupę chlorowcoalkilową, a zwłaszcza grupę trójfluorometylową, n wynosi 1—3, a zwłaszcza 1, i X oznacza atom tlenu lub atom siarki.

Stosowane jako substancje wyjściowe halogenki estrów lub estroamidów kwasu /tiono/tiolo/fosforowego/fosfonowego/ o wzorze 2 są znane i można wytwarzać je sposobami znanymi z literatury, tak jak i 1-fenilo-3-hydroksy-1,6-dwu-wodoro-6-ketopirydazynowe pochodne o wzorze 2, które na przykład można wytwarzać działając bezwodnikiem maleinowym na odpowiednio podstawione, rozpuszczone w rozcieńczonym kwasie solnym fenylodhydrazyny według schematu 2, na którym R<sup>IV</sup> oraz n mają wyżej podane znaczenia.

Jako przykłady stosowanych halogenków estrów lub estroamidów kwasu /tiono/tiolo/fosforowego/fosfonowego/ należy w szczególności wymienić chlorki 0,0-dwumetylowego, 0,0-dwuetylowego, 0,0-dwu-n-propylowego, 0,0-dwu-izo-propylowego, 0,0-dwu-n-butylowego, 0,0-dwu-izobutylowego, 0,0-dwu-II-rzęd.-butylowego, 0,0-dwu-III-rzęd.-butylowego, 0-etylo-0-n-propylowego, 0-etylo-0-izo-propylowego, 0-n-butyl-0-etylowego, 0-etylo-0-II-rzęd.-butylowego i 0-etylo-0-metylowego dwu-estru kwasu fosforowego a także ich tio-analogi, następnie chlorki 0-metylowego, 0-etylowego, 0-n-propylowego, 0-izo-propylowego, 0-n-butylowego, 0-II-rzęd.-butylowego, 0-izo-butylowego i 0-III-rzęd.-butylowego estru kwasu metano-, etano-, n-propano-, izo-propano- i fenilo-fosfonowego a także odpowiednie tio-analogi, dalej chlorki 0,S-dwumetylowego, 0,S-dwuetylowego, 0,S-dwu-n-propylowego, 0,S-dwu-izo-propylowego, 0,S-dwu-n-butylowego, 0,S-dwu-izo-butylowego, 0,S-dwu-III-rzęd.-butylowego, 0-etylo-S-n-propylowego, 0-etylo-S-izo-propylowego, 0-etylo-S-n-butylowego, 0-etylo-S-II-rzęd.-butylowego, 0-n-propylo-S-etylowego, 0-n-propylo-S-izo-propylowego, 0-n-butyl-S-n-propylowego i 0-II-rzęd.-butyl-S-etylowego dwu-estru kwasu tiolofosforowego a także ich odpowiednie tio-analogi i wreszcie chlorki 0-metylo-N-metylowego, 0-etylo-N-

-metylowego, 0-n-propylo-N-metylowego, 0-izo-propylo-N-metylowego, 0-n-butyl-0-metylowego, 0-II-rzęd.-butyl-0-metylowego, 0-metylo-N-etylowego, 0-etylo-N-etylowego, 0-n-propylo-N-etylowego, 0-izo-propylo-N-etylowego, 0-n-butyl-0-metylowego, 0-II-rzęd.-butyl-0-metylowego, 0-metylo-N-n-propylowego, 0-etylo-N-n-propylowego, 0-n-propylo-N-n-propylowego, 0-izo-propylo-N-etylowego i 0-III-rzęd.-butyl-0-metylowego estroamidu kwasu fosforowego a także ich odpowiednie tio-analogi i odpowiednie dwualkiloamidy.

Jako przykłady stosowanych pochodnych 1-fenyl-3-hydroksy-1,6-dwu-wodoro-6-keto-pirydazynowych o wzorze 3 należy w szczególności wymienić 1-/2- lub 3-trójfluorometylo-, 3,5-dwu-trójfluorometylo-, 2-trójfluorometylo-4-chloro-, 2-chloro-5-trójfluorometylo-, 2-nitro-4-trójfluorometylo-, 6-chloro-3-trójfluorometylo-fenilo-/3-hydroksy-1,6-dwu-wodoro-6-ketopirydazyny, a ponadto odpowiednie pochodne 4-metylowe i/lub 5-metylowe.

Sposób wytwarzania związków o wzorze 1 prowadzi się najkorzystniej przy użyciu odpowiednio dobranych rozpuszczalników i rozcieńczalników. Jako takie wchodzi w rachubę praktycznie wszystkie inertne rozpuszczalniki organiczne. Należą tu zwłaszcza alifatyczne i aromatyczne, ewentualnie chlorowane, węglowodory, takie jak benzen, toluen, ksylen, benzyna, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorobenzen lub etery, np. eter dwuetylowy, dwubutylowy, dioksan, ponadto ketony, na przykład aceton, keton metylo-etylowy, keton metylo-izo-propylowy i keton metylo-izo-butylowy, a oprócz tego nitryle, takie jak nitryl kwasu octowego i nitryl kwasu propionowego.

Jako akceptory kwasów można stosować wszystkie zwykłe środki wiążące kwasy. Szczególnie przydatne są węglany i alkoholany metali alkalicznych, takie jak węglan sodu i potasu, metylan lub etylan sodu i potasu, a ponadto alifatyczne, aromatyczne i heterocykliczne aminy, na przykład trójetyloamina, trójmetyloamina, dwumetyloanilina, dwumetylobenzylamina i pirydyna.

Temperatura reakcji może zmieniać się w szerokim zakresie. Zazwyczaj reakcję prowadzi się w temperaturze 0—120°C, a najkorzystniej 40—60°C.

Realizując sposób wytwarzania związków o wzorze 1 stosuje się substancje wyjściowe w ilościach równomolowych. Stosowanie nadmiaru któregośkolwiek ze składników nie nadaje w zasadzie żadnych istotnych korzyści. Reakcję prowadzi się najkorzystniej w obecności jednego z wyżej wymienionych rozpuszczalników, ewentualnie w obecności akceptora kwasów i w podanych temperaturach. Po upływie czasu od jednej do kilku godzin, w którym reakcja prowadzona jest najczęściej w podwyższonej temperaturze, mieszaninę poreakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej, dodaje do niej rozpuszczalnik organiczny, np. toluen i warstwę organiczną przerabia się zwykłymi metodami, np. przez przemycanie, suszenie i destylację. Tak otrzymane związki wydzielają się często w postaci olejów, których najczęściej nie można poddawać destylacji ze względu na rozkład, jednakże można uwolnić od resztek składników lotnych i w ten sposób oczyścić, przez tak zwane

„poddestylowanie”, tzn. przez dłuższe ich wygrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem i w umiarkowanie podwyższonych temperaturach. Do charakteryzowania tych związków służy współczynnik załamania światła. Niekiedy uzyskuje się także produkty w postaci krystalicznej i w tych przypadkach można charakteryzować je temperaturą topnienia.

Jak już wielokrotnie podawano wytworzone estry lub estramidy kwasu pirydazyntio/tiono/tiolo/fosforowego/fosfonowego/ odznaczają się wyjątkową skutecznością działania owadobójczego i roztoczbójczego. Działają one nie tylko na szkodniki roślin, higieny i zapasów ale także w dziedzinie weterynarii i medycyny na pasożyty zwierzęce (ektopasożyty), takie jak pasożytnicze larwy much.

Przy znikomej toksyczności w odniesieniu do roślin wykazują one skuteczne działanie zarówno na owady i roztocza ssące jak też na owady i roztocza gryzące. Z tego też względu związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można z poważaniem stosować jako środki szkodnikobójcze zarówno w ochronie roślin jak również w higienie, ochronie zapasów i w dziedzinie weterynarii.

Do ważnych z gospodarczego punktu widzenia szkodników, spotykanych w rolnictwie i w leśnictwie a także szkodników zapasów, materiałów i higieny zwierząt należą: z rzędu Isopoda np. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Percellio scaber*, z rzędu Diploida np. *Blaniulus guttulatus*, z rzędu Chilopoda np. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*, z rzędu Symphyla np. *Scutigera immaculata*, z rzędu Arachnida np. *Scorpio maurus*, *Latreutes mactans*, z rzędu Acarina np. *Acarus siro*, *Argas reflexus*, *Ornithodoros moubata*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarceptes scabiei*, *Tarconemus spec.* *Bryobia praetiosa*, *Panonychus citri*, *Panonychus ulmi*, *Tetranychus telarius*, *Tetranychus tumidus*, *Tetranychus urticae*, z rzędu Thysanura np. *Lepisma saccharina*, z rzędu Collembola np. *Onychiurus asotus*, z rzędu Orthoptera np. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Grylloblatta spec.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*, z rzędu Dermaptera np. *Forficula auricularia*, z rzędu Isoptera np. *Reticulitermes spec.*, z rzędu Anoplura np. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spec.*, *Pediculus humanus corporis*, z rzędu Thysanoptera np. *Hieracanthus femoralis*, *Thrips tabaci*, z rzędu Heteroptera np. *Eurygaster spec.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spec.*, z rzędu Homoptera np. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyces ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus cerasi*, *Myzus persicae*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spec.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella*

*auranti*, *Aspidiotus hederæ*, *Pseudococcus spec.*, *Psylla spec.*, z rzędu Lepidoptera np. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spec.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spec.*, *Euxoa spec.*, *Feltia spec.*, *Earias insulana*, *Heliothis spec.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spec.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spec.*, *Chilo spec.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridiana*, z rzędu Coleoptera np. *Anobium punctatum*, *Rhizophora dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Lepidotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spec.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spec.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spec.*, *Sitophilus spec.*, *Otiorynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spec.*, *Trogoderma spec.*, *Anthrenus spec.*, *Attagenus spec.*, *Lyctus spec.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spec.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium spec.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spec.*, *Conoderus spec.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallus solstitialis*, *Costelytra zealandica*, z rzędu Hymenoptera np. *Diprion spec.*, *Hoplocampa spec.*, *Lasius spec.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spec.*, z rzędu Diptera np. *Aedes spec.*, *Anopheles spec.*, *Culex spec.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca domestica*, *Fannia spec.*, *Stomoxys calcitrans*, *Hypoderma spec.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phormia spec.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spec.*, *Chrysomyia spec.*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa* i wreszcie z rzędu Siphonaptera np. *Xenopsylla cheopis*.

Substancje czynne środka według wynalazku można przeprowadzić w typowe postaci użytkowe, takie jak roztwory, emulsje, proszki do zawiesin wodnych, zawiesiny, proszki, środki do opylania, piany, pasty, rozpuszczalne proszki, granulaty, aerozole, koncentraty zawiesinowo-emulsyjne, preparaty pyliste do zaprawiania ziarna siewnego, nasyczone substancją czynną materiały naturalne i syntetyczne, bardzo drobne kapsułki z substancji polimerycznych i mas powłokowych, dodawane do ziarna siewnego, a ponadto postaci użytkowe z masą zapłonową, takie jak naboje dymne, puszki dymotwórcze i spirale dymne a także postaci użytkowe przeznaczone do mgławicowania metodą ULV na zimno i na gorąco. Te wszystkie postaci użytkowe otrzymuje się w znany sposób np. przez mieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, a mianowicie z ciekłymi rozpuszczalnikami, z gazami skroplonymi pod ciśnieniem i/lub ze stałymi nośnikami, ewentualnie przy użyciu środków powierzchniowo-czynnych, takich jak środki emulgujące i/lub środki dyspergujące i/lub środki pianotwórcze. W przypadku zastosowania wody jako rozpuszczalnika można jako rozpuszczalniki pomocnicze stosować np. rozpuszczalniki organiczne. Jako

ciekle rozpuszczalniki bierze się w zasadzie pod uwagę węglowodory aromatyczne, takie jak ksylen, toluen, benzen lub alkilonaftaleny, chlorowane węglowodory aromatyczne lub alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol jak również ich estry i ketony, takie jak aceton, keton metylo-etylowy, keton metylo-izo-butyłowy lub cykloheksanon, silnie polarne rozpuszczalniki, takie jak dwumetyloformamid i dwuetylosulfotlenek oraz wodę. Pod pojęciem skroplonych gazowych rozcieńczalników lub nośników rozumie się takie substancje, które w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem są gazami, np. gazy aerozolutwórcze, takie jak chłorowcowęgłowodory. Jako stałe nośniki bierze się pod uwagę naturalne mączki mineralne, takie jak kaoliny, tlenki glinu, talk, kreda, kwarc, attapulgit, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa a także syntetyczne mączki nieorganiczne, takie jak zdyspergowany kwas krzemowy, tlenek glinu i krzemiany. Jako środki emulgujące i/lub pianotwórcze bierze się pod uwagę emulgatory niejonowe i anionowe, takie jak estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, estry z politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. eter alkiloarylopoliglikolowy, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany oraz produkty hydrolizy białek. Jako środki dyspergujące bierze się pod uwagę np. ligninę, ługi posulfitowe i metylocelulozę. Substancje czynne według wynalazku mogą występować w mieszaninach z innymi znanymi substancjami czynnymi. Postacie użytkowe zawierają zazwyczaj 0,1—95% wag., a najkorzystniej 0,5—90% wag. substancji czynnej.

Substancje czynne można stosować w postaciach skonfekcjonowanych lub też w otrzymanych z nich postaciach roboczych. Stosowanie odbywa się w zwykły sposób, np. przez opryskiwanie, aerozolowanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie, rozsypywanie, odymanie, gazowanie, wylewanie, zaprawianie lub inkrustację.

Stężenia substancji czynnej w preparatach gotowych do użytku mogą zmieniać się w szerokim zakresie. Na ogół wynoszą one 0,0001—10%, a najkorzystniej 0,01—1%.

Substancje czynne można z powodzeniem stosować również w metodzie Ultra-Low-Volume (ULV), gdzie możliwe jest używanie postaci użytkowych, zawierających do 95% substancji czynnej.

Przy stosowaniu substancji czynnych środka według wynalazku do zwalczania szkodników higieny i szkodników zapasów charakteryzują się one wybitnym działaniem szczątkowym na drewnie i na glinie a także dobrą odpornością na alkaliczne działanie wapnowanych podłoży.

Przykład I. Test na *Plutella*. W celu otrzymania właściwego preparatu substancji czynnej 1 część wagową substancji czynnej miesza się z 3 częściami wagowymi acetonu, stosowanego jako rozpuszczalnik, oraz z 1 częścią wagową eteru alkiloarylopoliglikolowego, stosowanego jako emulgator, a następnie otrzymany koncentrat rozcieńcza się wodą aż do wymaganego stężenia. Tak przygotowanym preparatem substancji czynnej aerozoluje

się liście kalarepy (*Brassica oleracea*) aż do ich zwilżenia i obsadza je gąsienicami tantisia krzyżowiaczka (*Plutella maculipennis*). Skuteczność działania środka określa się w procentach, przy czym wartość 100% oznacza, że wszystkie gąsienice zostały uśmiercone a 0% oznacza, że żadna z gąsienic nie została uśmiercona. Substancje czynne, ich stężenia, czasy po których dokonuje się określenia skuteczności działania środka oraz uzyskane wyniki podaje się w następującej tablicy I.

Tablica I. Test na *Plutella*

| Substancja czynna               | Stężenie substancji czynnej % | Skuteczność działania po 3 dniach % |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1                               | 2                             | 3                                   |
| Znany związek o wzorze 4        | 0,1<br>0,01                   | 100<br>0                            |
| Znany związek o wzorze 5        | 0,1<br>0,01                   | 100<br>0                            |
| Związek o wzorze 6              | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 7              | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 8              | 0,1<br>0,01                   | 100<br>95                           |
| Związek o wzorze 9              | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 10             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 11             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 12             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 13             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Mieszanina izomerów o wzorze 14 | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 15             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 16             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>90                           |
| Związek o wzorze 17             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Mieszanina izomerów o wzorze 18 | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 19             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 20             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 21             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 22             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 23             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 24             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 25             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |
| Związek o wzorze 26             | 0,1<br>0,01                   | 100<br>100                          |

tablica I, ciąg dalszy

| 1                   | 2           | 3          |
|---------------------|-------------|------------|
| Związek o wzorze 27 | 0,1<br>0,01 | 100<br>100 |
| Związek o wzorze 28 | 0,1<br>0,01 | 100<br>100 |
| Związek o wzorze 29 | 0,1<br>0,01 | 100<br>100 |
| Związek o wzorze 30 | 0,1<br>0,01 | 100<br>100 |
| Związek o wzorze 31 | 0,1<br>0,01 | 100<br>100 |
| Związek o wzorze 32 | 0,1<br>0,01 | 100<br>100 |
| Związek o wzorze 33 | 0,1<br>0,01 | 100<br>100 |
| Związek o wzorze 34 | 0,1<br>0,01 | 100<br>100 |

Przykład II. Test na Laphygma. Preparatem środka według wynalazku, przygotowanym tak jak to podano w przykładzie I, mgławicowo opryskuje się liście bawełny (*Gossypium hirsutum*) aż do ich zwilżenia i obsadza je gąsienicami sówki (*Laphygma exigua*). Skuteczność działania środka określa się w procentach, przy czym wartość 100% oznacza, że wszystkie gąsienice zostały uśmiercone a 0% oznacza, że żadna z gąsienic nie została uśmiercona. Substancje czynne, ich stężenia, czasy po których dokonuje się określenia skuteczności działania środka oraz uzyskane wyniki podaje się w następującej tablicy II.

Tablica II  
Test na Laphygma

| Substancja czynna         | Stężenie substancji czynnej % | Skuteczność działania po 3 dniach % |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| Znany związek o wzorze 4  | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>40<br>0                      |
| Znany związek o wzorze 5  | 0,1<br>0,01                   | 100<br>0                            |
| Znany związek o wzorze 35 | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>100<br>0                     |
| Znany związek o wzorze 36 | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>100<br>0                     |
| Związek o wzorze 7        | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>100<br>95                    |
| Związek o wzorze 11       | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>100<br>100                   |
| Związek o wzorze 25       | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>100<br>95                    |

Przykład III. Test na Myzus (działanie kontaktowe). Preparatem środka według wynalazku, przygotowanym tak jak to podano w przykładzie I,

aerolizuje się aż do kropelkowego zwilżenia rośliny kalarepy (*Brassica oleracea*), porażone silnie przez mszyce brzoskwińowo-ziemniaczane (*Myzus persicae*). Skuteczność działania środka określa się w procentach, przy czym wartość 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały uśmiercone a wartość 0% oznacza, że żadna z mszyc nie została uśmiercona. Substancje czynne, ich stężenia, czasy po których dokonuje się określenia skuteczności działania środka oraz uzyskane wyniki podaje się w następującej tablicy III.

Tablica III  
Test na Myzus

| Substancja czynna         | Stężenie substancji czynnej % | Skuteczność działania po 1 dniu % |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Znany związek o wzorze 4  | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>75<br>0                    |
| Znany związek o wzorze 5  | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>50<br>0                    |
| Znany związek o wzorze 35 | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>95<br>0                    |
| Znany związek o wzorze 36 | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>95<br>0                    |
| Związek o wzorze 9        | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>99<br>98                   |
| Związek o wzorze 17       | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>100<br>100                 |
| Związek o wzorze 32       | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>99<br>85                   |
| Związek o wzorze 33       | 0,1<br>0,01<br>0,001          | 100<br>98<br>95                   |

Przykład IV. Test na Tetranychus, rezystencja). Preparatem środka według wynalazku, przygotowanym tak jak to podano w przykładzie I, aerolizuje się aż do kropelkowego zwilżenia sadzonki fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości około 10–30 cm. Sadzonki te są silnie porażone przez przędziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*) w różnych stadiach rozwojowych. Skuteczność działania środka określa się w procentach, przy czym wartość 100% oznacza, że wszystkie przędziorki zostały uśmiercone a wartość 0% oznacza, że żaden z przędziorków nie został uśmiercony. Substancje czynne, ich stężenia, czasy po których dokonuje się określenia skuteczności działania środka oraz uzyskane wyniki podaje się w następującej tablicy IV.

Przykład V. Test LD<sub>100</sub> na Sitophilus granarius. W 100 częściach objętościowych acetonu, sto-

Tablica IV  
Test na Tetranychus

| Substancja czynna         | Stężenie substancji czynnej % | Skuteczność działania po 2 dniach % |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| Znany związek o wzorze 4  | 0,1                           | 95                                  |
| Znany związek o wzorze 5  | 0,01                          | 0                                   |
| Znany związek o wzorze 5  | 0,1                           | 90                                  |
| Znany związek o wzorze 35 | 0,01                          | 0                                   |
| Znany związek o wzorze 35 | 0,1                           | 98                                  |
| Znany związek o wzorze 36 | 0,01                          | 0                                   |
| Związek o wzorze 6        | 0,1                           | 100                                 |
| Związek o wzorze 5        | 0,01                          | 95                                  |
| Związek o wzorze 9        | 0,1                           | 100                                 |
| Związek o wzorze 10       | 0,01                          | 70                                  |
| Związek o wzorze 10       | 0,1                           | 100                                 |
| Związek o wzorze 17       | 0,01                          | 100                                 |
| Związek o wzorze 17       | 0,1                           | 100                                 |
| Związek o wzorze 19       | 0,01                          | 100                                 |
| Związek o wzorze 19       | 0,1                           | 100                                 |
| Związek o wzorze 24       | 0,01                          | 95                                  |
| Związek o wzorze 24       | 0,1                           | 100                                 |
| Związek o wzorze 24       | 0,01                          | 99                                  |
| Związek o wzorze 24       | 0,001                         | 95                                  |
| Związek o wzorze 32       | 0,1                           | 100                                 |
| Związek o wzorze 32       | 0,01                          | 100                                 |
| Związek o wzorze 33       | 0,1                           | 100                                 |
| Związek o wzorze 33       | 0,01                          | 100                                 |
| Związek o wzorze 34       | 0,001                         | 98                                  |
| Związek o wzorze 34       | 0,1                           | 100                                 |
| Związek o wzorze 34       | 0,01                          | 99                                  |

sowanego jako rozpuszczalnik rozpuszcza się 2 części wagowe substancji czynnej a następnie tak otrzymany roztwór rozcieńcza dalszymi ilościami rozpuszczalnika aż do wymaganego stężenia. Przy użyciu pipety przenosi się na szalkę Petri'ego 2,5 ml przygotowanego roztworu substancji czynnej. Na dnie szalki Petri'ego umieszczona jest bibuła filtracyjna w postaci krążka o średnicy około 9,5 cm. Szalkę pozostawia się odkrytą przez tak długi okres czasu aż rozpuszczalnik odparuje całkowicie. W zależności od stężenia użytego roztworu substancji czynnej przypadają na 1 m<sup>2</sup> bibuły filtracyjnej różne ilości substancji czynnej. Na końcu do szalki Petri'ego wprowadza się około 25 zwierząt poddawanych testowaniu i szalkę zamyka szklaną przykrywką. Stan zwierząt poddawanych testowaniu kontroluje się po upływie 3 dni od momentu rozpoczęcia doświadczenia.

Skuteczność działania środka określa się w procentach, przy czym wartość 100% oznacza, że wszystkie testowane zwierzęta zostały uśmiercone a wartość 0% oznacza, że żadne z testowanych zwierząt nie zostało uśmiercone. Substancje czynne, ich stężenia, testowane zwierzęta i uzyskane wyniki podaje się w następującej tablicy V.

Tablica V  
Test LD<sub>100</sub> na Sitophilus granarius

| Substancja czynna         | Stężenie substancji czynnej % | Skuteczność działania % |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Znany związek o wzorze 5  | 0,2                           | 0                       |
| Znany związek o wzorze 4  | 0,2                           | 90                      |
| Znany związek o wzorze 35 | 0,2                           | 100                     |
| Związek o wzorze 7        | 0,02                          | 0                       |
| Związek o wzorze 7        | 0,2                           | 100                     |
| Związek o wzorze 37       | 0,02                          | 100                     |
| Związek o wzorze 11       | 0,2                           | 100                     |
| Związek o wzorze 10       | 0,02                          | 100                     |
| Związek o wzorze 10       | 0,2                           | 100                     |
| Związek o wzorze 17       | 0,02                          | 100                     |
| Związek o wzorze 17       | 0,2                           | 100                     |
| Związek o wzorze 19       | 0,02                          | 100                     |
| Związek o wzorze 19       | 0,2                           | 100                     |
| Związek o wzorze 8        | 0,02                          | 100                     |
| Związek o wzorze 8        | 0,2                           | 100                     |
| Związek o wzorze 8        | 0,02                          | 100                     |

Przykład VI. Test LT<sub>100</sub> na Diptera (Aedes aegypti). Stosując roztwór substancji czynnej przygotowany tak jak to podano w przykładzie V a także postępując tak jak w przykładzie V, kontroluje się w sposób ciągły stan zwierząt poddawanych testowaniu. Jako wynik doświadczenia określa się czas, po upływie którego następuje całkowite uśmiercenie wszystkich testowanych zwierząt. Testowane zwierzęta, substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz czasy po upływie których osiąga się całkowite uśmiercenie wszystkich testowanych zwierząt podaje się w następującej tablicy VI.

Przykład VII. Test LT<sub>100</sub> na Diptera (Musca domestica). Stosując roztwór substancji czynnej

Tablica VI  
Test LT<sub>100</sub> na Diptera (Aedes aegypti)

| Substancja czynna         | Stężenie substancji czynnej w roztworze % | Wartość LT <sub>100</sub> w minutach (') lub w godzinach (h) |
|---------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Znany związek o wzorze 4  | 0,2                                       | 180'                                                         |
| Znany związek o wzorze 4  | 0,02                                      | 3h 0%                                                        |
| Znany związek o wzorze 35 | 0,2                                       | 120'                                                         |
| Znany związek o wzorze 35 | 0,02                                      | 3h 0%                                                        |
| Związek o wzorze 10       | 0,2                                       | 120'                                                         |
| Związek o wzorze 10       | 0,02                                      | 180'                                                         |
| Związek o wzorze 9        | 0,2                                       | 120'                                                         |
| Związek o wzorze 9        | 0,02                                      | 120'                                                         |
| Związek o wzorze 9        | 0,002                                     | 3h 70%                                                       |
| Związek o wzorze 19       | 0,2                                       | 60'                                                          |
| Związek o wzorze 19       | 0,02                                      | 120'                                                         |
| Związek o wzorze 19       | 0,002                                     | 180'                                                         |

przygotowany tak jak to podano w przykładzie V a także postępując tak jak w przykładzie V, kontroluje się w sposób ciągły stan zwierząt poddawanych testowaniu. Jako wynik doświadczenia określa się czas, po upływie którego następuje całkowite uśmiercenie wszystkich testowanych zwierząt. Testowane zwierzęta, substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz czasy po upływie których osiąga się całkowite uśmiercenie wszystkich testowanych zwierząt podaje się w następującej tablicy VII.

Tablica VII  
Test LT<sub>100</sub> na Diptera (Musca domestica)

| Substancja czynna         | Stężenie substancji czynnej w roztworze % | Wartość LT <sub>100</sub> w minutach (') lub w godzinach (h) |
|---------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Znany związek o wzorze 36 | 0,2<br>0,02                               | 60'<br>6 h                                                   |
| Znany związek o wzorze 35 | 0,2<br>0,02                               | 100'<br>6 h                                                  |
| Związek o wzorze 19       | 0,2<br>0,02                               | 30'<br>80'                                                   |

Przykład VIII. Test na pasożytnicze larwy much. W celu otrzymania właściwego preparatu substancji czynnej 30 części wagowych substancji czynnej miesza się z 35 częściami wagowymi eteru jednometylo-etylenopoliglikolowego, stosowanego jako rozpuszczalnik, oraz z 35 częściami wagowymi eteru nonylofenylopoliglikolowego, stosowanego jako emulgator, a następnie otrzymany koncentrat rozcieńcza się wodą aż do wymaganego stężenia. Około 20 larw much (*Lucilia cuprina*) wprowadza się do próbek, zawierających po ok. 2 cm<sup>3</sup> mięsa końskiego. Na mięso to wprowadza się 0,5 ml preparatu substancji czynnej.

Po upływie 24 godzin określa się skuteczność działania środka w procentach, przy czym wartość 100% oznacza, że wszystkie larwy zostały uśmiercone a 0% oznacza, że żadna z larw nie została uśmiercona. Badane substancje czynne, stosowane ich stężenie oraz uzyskane wyniki podaje się w następującej tablicy VIII.

Tablica VIII  
Test na pasożytnicze larwy much  
(*Lucilia cuprina* res.)

| Substancja czynna   | Stężenie substancji czynnej ppm | Skuteczność działania środka % |
|---------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1                   | 2                               | 3                              |
| Związek o wzorze 11 | 100<br>30<br>10                 | 100<br>100<br>100              |

tablica VIII c.d.

| 1                               | 2               | 3                 |
|---------------------------------|-----------------|-------------------|
| Związek o wzorze 15             | 100<br>30       | 100<br>powyżej 50 |
| Związek o wzorze 10             | 100<br>30       | 100<br>powyżej 50 |
| Związek o wzorze 17             | 100<br>30<br>10 | 100<br>100<br>100 |
| Mieszanina izomerów o wzorze 14 | 100<br>30<br>10 | 100<br>100<br>100 |

Przykład IX. Wytwarzanie 0,0-dwuetylo-0-[1-/3-trójfliuorometylofenylo/-1,6-dwuwodoro-6-ketopirydazynylowego-3] estru kwasu tionofosforowego o wzorze 7. Mieszaninę składającą się z 25,6 g (0,1 mola) 1-/3-trójfliuorometylofenylo/-3-hydroksy-1,6-dwuwodoropirydazynonu-6, 20,7 g (0,15 mola) węglanu potasu, 18,8 g (0,1 mola) chloroku 0,0-dwuetylowego dwueteru kwasu tionofosforowego i 300 ml acetonitrylu miesza się przez 4 godziny w temperaturze 50°C. Następnie mieszaninę reakcyjną schładza się do temperatury pokojowej i po dodaniu do niej 400 ml toluenu wytrząsa się ją dwukrotnie z 300 ml wody.

Organiczną warstwę oddziela się, suszy nad siarczanem sodu i uwalnia się pod próżnią od rozpuszczalnika. Pozostałość destylacyjną „poddestylowuje się”. Uzyskuje się 33,4 g (82% wydajności teoretycznej) 0,0-dwuetylo-0-[1-/3-trójfliuorometylofenylo/-1,6-dwuwodoro-6-ketopirydazynylowego-3] estru kwasu tionofosforowego w postaci żółtego oleju o współczynniku załamania światła  $n_D^{25}$  1,5240.

Przykłady X—XLV. Wytwarzanie estrów lub estroamidów kwasu pirydazynylo/tiono/tiolo/fosforowego/fosfonowego/ o wzorze ogólnym 1. Związki o wzorze 1 otrzymuje się w sposób analogiczny do sposobu podanego w przykładzie IX. Wydajności oraz fizykochemiczne właściwości poszczególnych związków o wzorze 1 podaje się w tablicy IX.

Przykład XLVI. Wytwarzanie pochodnych 1-fenylo-3-hydroksy-6-ketopirydazynowych o wzorze ogólnym 3, stanowiących substancje wyjściowe do wytwarzania substancji czynnych, stosowanych w środku według wynalazku. W celu wytworzenia związku o wzorze 38 rozpuszcza się 176 g (1 mol) 3-trójfliuorometylofenylohydrazyny, otrzymanej w sposób podany w opisie wyłożeniowym RFN 1116 534, w mieszaninie 1000 ml wody i 250 ml stężonego kwasu solnego a następnie poddaje się ją w temperaturze ok. 90°C reakcji z 98 g (1 mol) bezwodnika maleinowego.

Mieszaninę miesza się przez 1 godz. w 95—100°C i po ochłodzeniu odsacza z niej krystaliczny produkt, który w celu oczyszczenia rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu sodowym i ponownie wytrąca kwasem solnym. Uzyskuje się 210 g (82% wydajności teoretycznej) 1-/3-trójfliuorometylofenylo/-3-hydroksy-1,6-dwuwodoropirydazynonu-6 w postaci żółtawo zabarwionego proszku o temperaturze topnienia 176°C.

Tablica IX  
Wydajności i fizykochemiczne właściwości związków o wzorze 1

| Numer przy-<br>kładu | Podstawniki we wzorze ogólnym 1        |                                             |                          |                          |                   |   | Po-<br>zycja<br>grupy<br>CF <sub>3</sub> | Wy-<br>daj-<br>ność<br>(%<br>te-<br>ore-<br>tycz-<br>nej) | Współczynnik<br>załamania<br>lub temp. topn. |
|----------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|---|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
|                      | R                                      | R'                                          | R''                      | R'''                     | R <sup>IV</sup>   | X |                                          |                                                           |                                              |
| X                    | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n          | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 71                                                        | n <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 1,5212        |
| XI                   | -CH <sub>3</sub>                       | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 65                                                        | n <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 1,5413        |
| XII                  | -CH <sub>3</sub>                       | -OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n          | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 87                                                        | n <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 1,5290        |
| XIII                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H                        | H                        | H                 | O | 3                                        | 74                                                        | n <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 1,4946        |
| XIV                  | -CH <sub>3</sub>                       | -OCH <sub>3</sub>                           | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 61                                                        | 58°C                                         |
| XV                   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n          | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 53                                                        | n <sub>D</sub> <sup>26</sup> = 1,5475        |
| XVI                  | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 56                                                        | n <sub>D</sub> <sup>24</sup> = 1,5338        |
| XVII                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 40                                                        | n <sub>D</sub> <sup>24</sup> = 1,5741        |
| XVIII                | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -<br>-izo | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 30                                                        | n <sub>D</sub> <sup>24</sup> = 1,5309        |
| XIX                  | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | CH <sub>3</sub>          | H                        | H                 | S | 3                                        | 76                                                        | 86°C                                         |
| XX                   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H                        | CH <sub>3</sub>          | H                 | S | 3                                        | 66                                                        | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5251        |
| XXI                  | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | CH <sub>3</sub>          | H                        | H                 | S | 3                                        | 62                                                        | 80°C                                         |
| XXII                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                        | CH <sub>3</sub>          | H                 | S | 3                                        | 84                                                        | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5385        |
| XXIII                | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | CH <sub>3</sub>          | H                        | H                 | O | 3                                        | 64                                                        | 72°C                                         |
| XXIV                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H                        | CH <sub>3</sub>          | H                 | O | 3                                        | 84                                                        | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4987        |
| XXV *                | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n          | CH <sub>3</sub><br>lub H | H<br>lub CH <sub>3</sub> | H                 | S | 3                                        | 86                                                        | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5486        |
| XXVI *               | -CH <sub>3</sub>                       | -OCH <sub>3</sub>                           | CH <sub>3</sub><br>lub H | H<br>lub CH <sub>3</sub> | H                 | S | 3                                        | 54                                                        | n <sub>D</sub> <sup>24</sup> = 1,5375        |
| XXVII *              | -CH <sub>3</sub>                       | -OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n          | CH <sub>3</sub><br>lub H | H<br>lub CH <sub>3</sub> | H                 | S | 3                                        | 59                                                        | n <sub>D</sub> <sup>24</sup> = 1,5300        |
| XXVIII               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H                        | H                        | 6-Cl              | S | 3                                        | 41                                                        | n <sub>D</sub> <sup>24</sup> = 1,5330        |
| XXIX                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H                        | H                        | 5-CF <sub>3</sub> | S | 3                                        | 72                                                        | n <sub>D</sub> <sup>24</sup> = 1,5009        |
| XXX                  | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                        | H                        | 6-Cl              | S | 3                                        | 70                                                        | n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5473        |
| XXXI                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H                        | H                        | 2-NO <sub>2</sub> | S | 4                                        | 38                                                        | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,5431        |
| XXXII                | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -izo    | -CH <sub>3</sub>                            | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 63                                                        | n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5348        |
| XXXIII               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                        | H                        | 5-CF <sub>3</sub> | S | 3                                        | 44                                                        | n <sub>D</sub> <sup>23</sup> = 1,5084        |
| XXXIV                | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n          | H                        | H                        | 5-CF <sub>3</sub> | S | 3                                        | 46                                                        | n <sub>D</sub> <sup>23</sup> = 1,5185        |
| XXXV                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n          | H                        | H                        | 2-NO <sub>2</sub> | S | 4                                        | 80                                                        | n <sub>D</sub> <sup>26</sup> = 1,5332        |
| XXXVI                | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n      | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 62                                                        | n <sub>D</sub> <sup>24</sup> = 1,5277        |
| XXXVII               | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -izo    | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -izo         | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 60                                                        | n <sub>D</sub> <sup>23</sup> = 1,5173        |
| XXXVIII              | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -izo    | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 64                                                        | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,5403        |
| XXXIX                | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | -CH <sub>3</sub>                            | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 53                                                        | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,5495        |
| XL                   | -CH <sub>3</sub>                       | -CH <sub>3</sub>                            | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 27                                                        | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,5570        |
| XLI                  | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -n      | -OCH <sub>3</sub>                           | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 71                                                        | n <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 1,5301        |
| XLII                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -izo    | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 62                                                        | n <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 1,5261        |
| XLIII                | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -II-rz. | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 41                                                        | n <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 1,5422        |
| XLIV                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -izo    | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 81                                                        | n <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 1,5312        |
| XLV                  | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -izo    | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H                        | H                        | H                 | S | 3                                        | 66                                                        | n <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 1,5295        |

\* Mieszanina izomerów

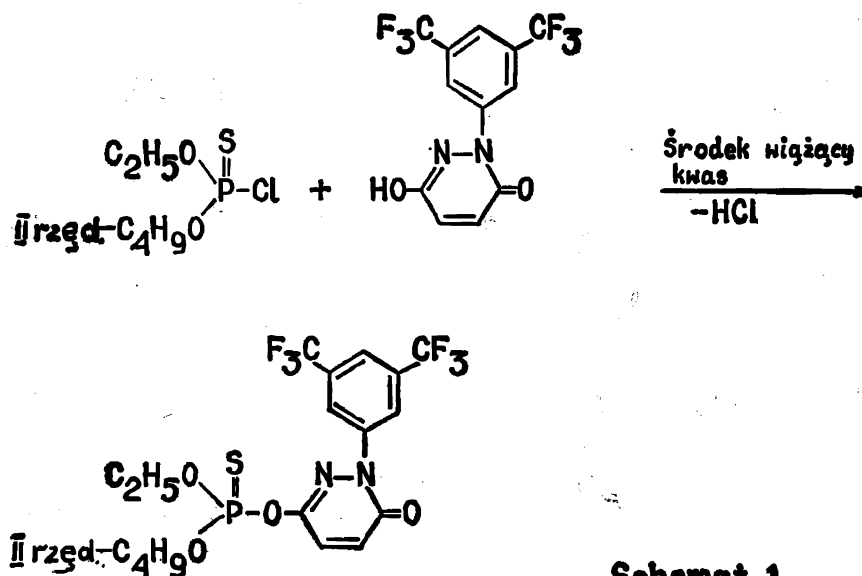
W analogiczny sposób można wytworzyć również związek o wzorze 39 (wydajność 88% wydajności teoretycznej, temperatura topnienia 245°C), związek o wzorze 40 (wydajność 65% wydajności teoretycznej, temperatura topnienia 230°C), związek

o wzorze 41 (wydajność 69% wydajności teoretycznej, temperatura topnienia 174°C oraz związek o wzorze 42 (wydajność 40% wydajności teoretycznej, temperatura topnienia 208°C).

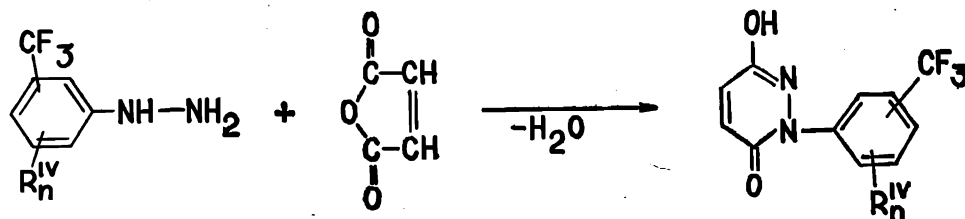
## Zastrzeżenie patentowe

Środek owadobójczy i roztoczobójczy, **znamienny** tym, że zawiera jako substancję czynną estry lub estroamidy kwasu pirydazylo/tiono/tiolo/fosforowego/fosfonowego o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla R' oznacza grupę fenyłową, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—6 atomach węgla, grupę alkyltio o 1—6 atomach węgla, grupę alki-

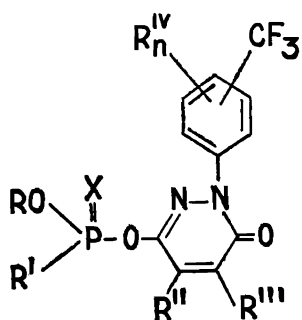
loaminową o 1—4 atomach węgla lub grupę dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla w każdej z grup alkilowych, R'' i R''' mogą być takie same lub różne i oznaczają atom wodoru lub grupę metylową i R<sup>IV</sup> oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową lub grupę chlorowcoalkilową o 1—3 atomach węgla, podczas gdy n oznacza liczbę całkowitą w zakresie 1—4, a X oznacza atom tlenu lub atom siarki, oraz zawiera znane nośniki lub substancje powierzchniowo czynne.



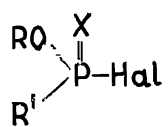
Schemat 1



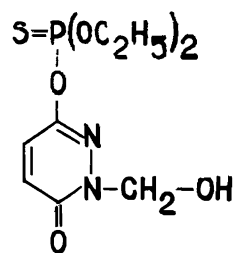
Schemat 2



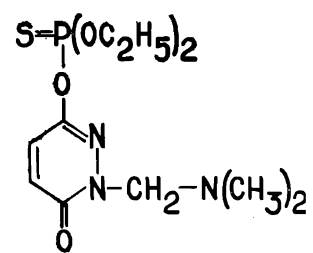
Wzór 1



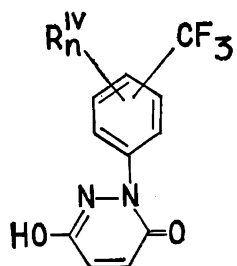
Wzór 2



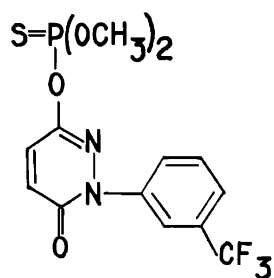
Wzór 4



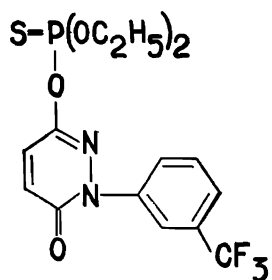
Wzór 5



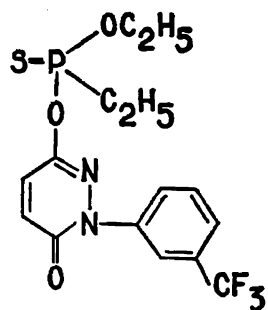
Wzór 3



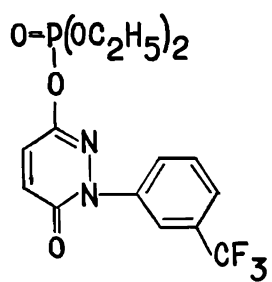
Wzór 6



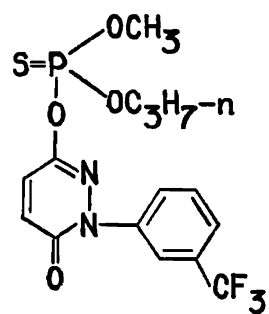
Wzór 7



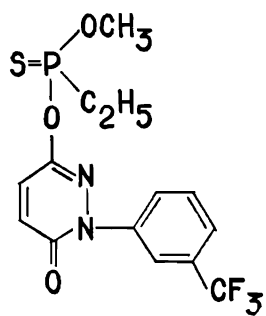
Wzór 10



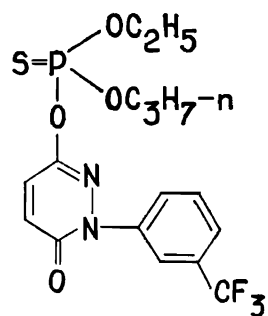
Wzór 8



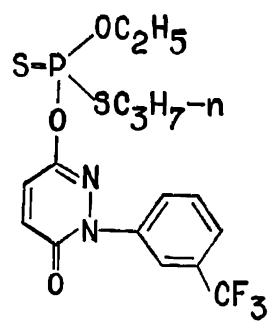
Wzór 11



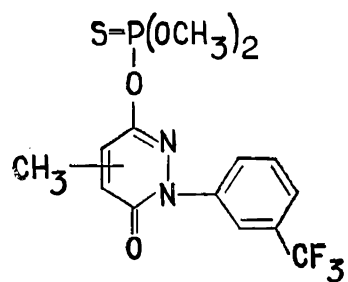
Wzór 9



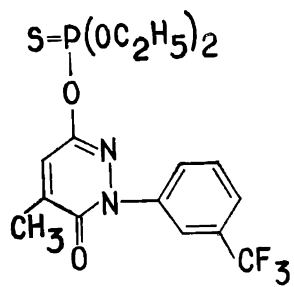
Wzór 12



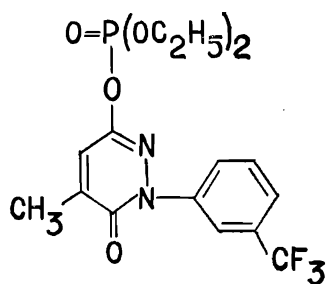
Wzór 13



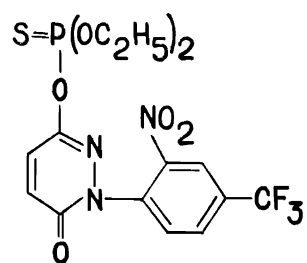
Wzór 14



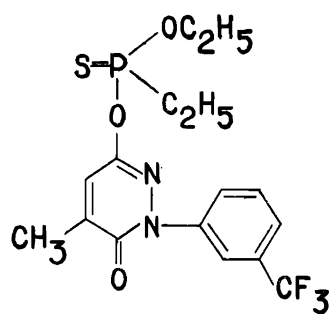
Wzór 15



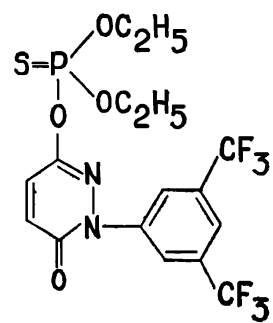
Wzór 16



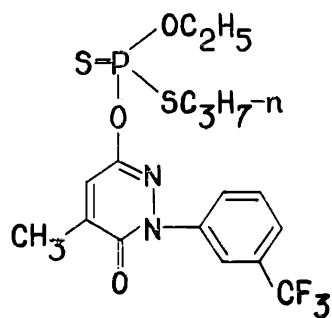
Wzór 19



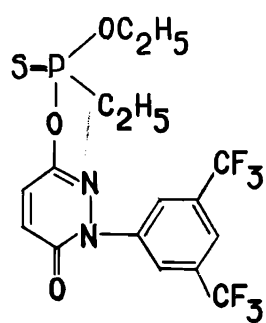
Wzór 17



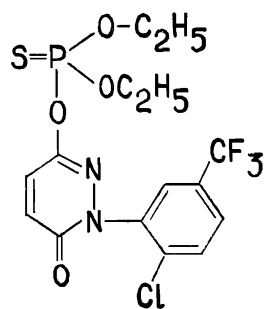
Wzór 20



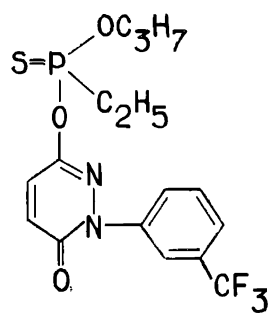
Wzór 18



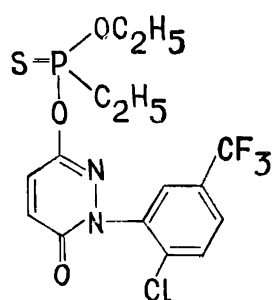
Wzór 21



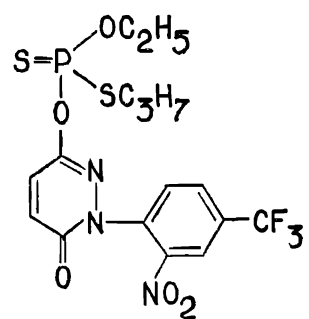
Wzór 22



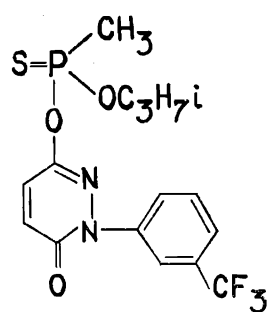
Wzór 25



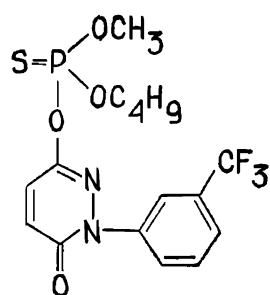
Wzór 23



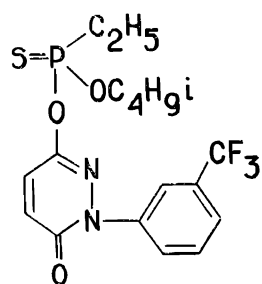
Wzór 26



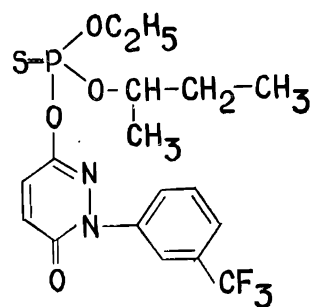
Wzór 24



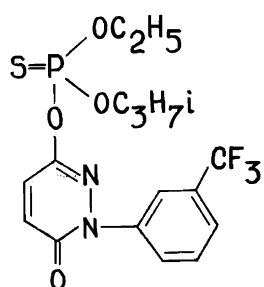
Wzór 27



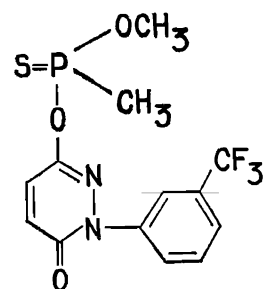
Wzór 28



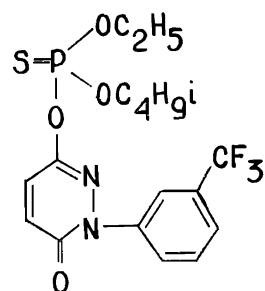
Wzór 31



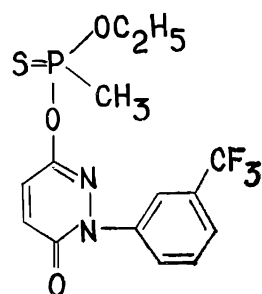
Wzór 29



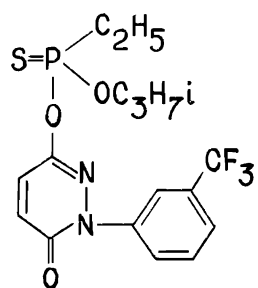
Wzór 32



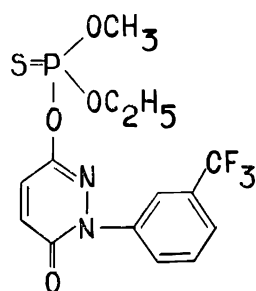
Wzór 30



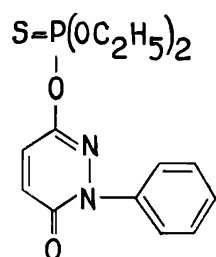
Wzór 33



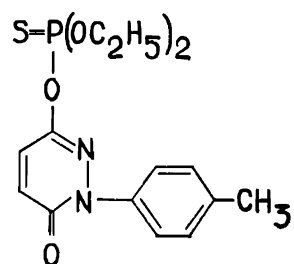
Wzór 34



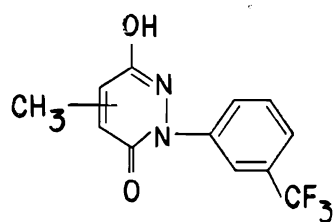
Wzór 37



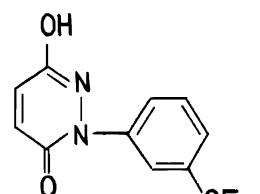
Wzór 35



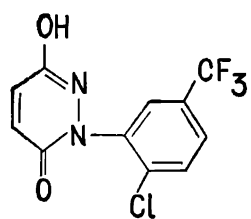
Wzór 36



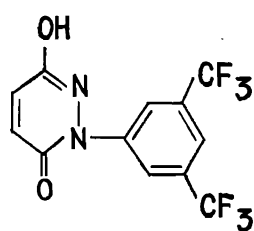
Wzór 39



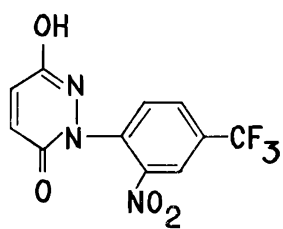
Wzór 38



Wzór 40



Wzór 41



Wzór 42