



(11) FREMLÆGGESESSKRIFT 142081

DANMARK



(51) Int. Cl.³ C 07 F 9/65
A 01 N 57/16

(21) Ansøgning nr. 907/77 (22) Indleveret den 2. mar. 1977

(24) Løbedag 2. mar. 1977

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggesesskriftet offentliggjort den 25. aug. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(30) Prioritet begæret fra den
3. mar. 1976, 2608643, DE

(71) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, 509 Leverkusen, DE.

(72) Opfinder: Hellmut Hoffmann, Tersteegenweg 17, D 5600 Wuppertal-1, DE:
Ingeborg Hammann, Belfortstrasse 9, D 5000 Koeln, DE.

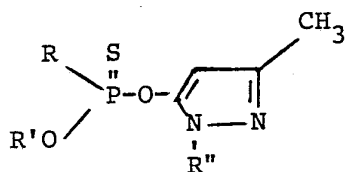
(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) O,S-Dialkyl-O-pyrazoldithiophosphorsyreestere til anvendelse i
insecticider og acaricider.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte O,S-dialkyl-O-pyrazoldithiophosphorsyreestere til anvendelse i insecticider og acaricider.

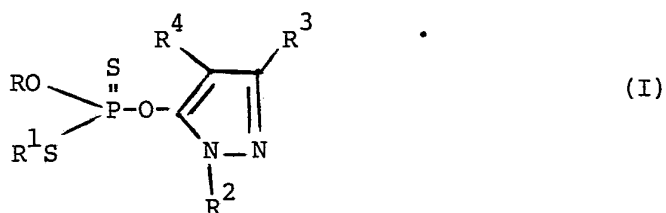
Det er allerede kendt, at pyrazolodithionophosphorsyreestere, f.eks. O,O-dimethyl-O-[3-carbethoxy-4-chlor-1-methyl-pyrazol(5)yl]- eller O,O-diethyl-O-[3-methyl- eller -3-carbethoxy-1-methyl-4-methyl- eller -3-carbethoxy-4-chlor-1-(2-cyanethyl)-pyrazol(5)yl]-thionophosphorsyreester har insecticide og acaricide egenskaber (jf. USA-patentskrift nr. 2.754.244 og tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.219.484).

Det er endvidere fra DK-fremlæggeskrift nr. 132.437 kendt, at forbindelser med formlen



hvor R betyder alkyl eller alkoxy, R' betyder alkyl, og R'' betyder eventuelt med en nitrilgruppe substitueret alkyl eller phenyl, har insecticid og acaricid virkning.

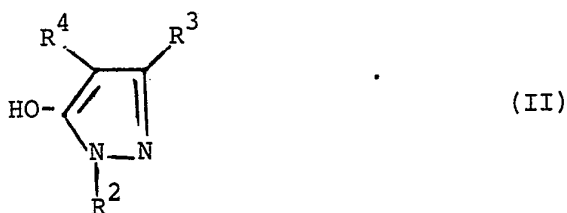
De her omhandlede O,S-dialkyl-O-pyrazoldithiophosphorsyre-estere er ejendommelige ved, at de har den almene formel



i hvilken

R og R¹ betyder ens eller forskellige alkylgrupper med 1-6 carbonatomer,
 R² betyder cyanalkyl med 1-4 carbonatomer i alkyl delen,
 R³ betyder alkyl med 1-4 carbonatomer eller carbalkoxy med 1-4 carbonatomer pr. alkyl- eller alkoxygruppe, mens
 R⁴ betyder hydrogen eller halogen. Disse forbindelser ud-
 mærker sig ved stærke insecticide og acaricide egenskaber.

De her omhandlede O,S-dialkyl-O-pyrazoldithio-phosphorsyreestere med formlen (I) fås, når 1-cyanalkyl-5-hydroxy-pyrazolderivater med formlen



i hvilken

R^2 , R^3 og R^4 har den ovenfor angivne betydning, eventuelt i nærværelse af en syreacceptor eller eventuelt i form af alkalimetall-, jordalkalimetall- eller ammoniumsalte omsættes med O,S-dialkyldithiophosphorsyrediesterhalogenider med formelen

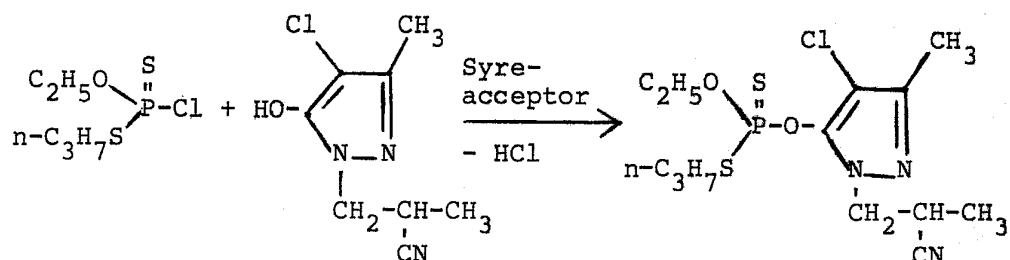


i hvilken

R og R^1 har den ovenfor angivne betydning, og Hal betyder halogen, fortrinsvis chlor, eventuelt i nærværelse af et opløsningsmiddel.

Overraskende har de her omhandlede O,S-dialkyl-O-pyrazol-dithiophosphorsyreestere en bedre insecticid og acaricid virkning end de kendte forbindelser med analoge konstitution og samme virkningsretning, ligesom de er mindre toksiske end de fra DK-frømlægelsesskrift nr. 132.427 kendte forbindelser. Forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse udgør således en ægte berigelse af teknikken.

Anvender man f.eks. O-ethyl-S-n-propyl-thionothiophosphorsyrediesterchlorid og 4-chlor-1-(2-cyan-n-propyl)-5-hydroxy-3-methyl-pyrazol som udgangsstoffer, kan reaktionsforløbet gengives ved følgende formelskema:



De anvendte udgangsstoffer er alment defineret ved formlerne II og III. I disse formler betyder R fortrinsvis ligekædet eller forgrenet alkyl med 1-4, især 1-3 carbonatomer, R^1 betyder fortrinsvis ligekædet eller forgrenet alkyl med 1-5, især 1-4 carbonatomer, R^2 betyder især 2-cyanethyl eller 2-cyan-n-propyl, R^3 betyder fortrinsvis ligekædet eller forgrenet alkyl med 1-3 carbonatomer, især methyl, og carbalkoxy med 1-3 carbonatomer i alkoxygruppen, især carbethoxy, mens R^4 især betyder hydrogen eller chlor.

De som udgangsstoffer anvendte 1-cyanalkyl-5-hydroxypyrazol-derivater med formlen II er kendte (jfr. tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.219.484 og offentliggjort nederlandsk patentansøgning 7.209.051) ligesom O,S-dialkyldithiophosphorsyrediesterhalogeniderne (III) (jfr. USSR patentskrift 184.863).

Fremgangsmåden til fremstilling af de her omhandlede forbindelser gennemføres fortrinsvis under medianvendelse af egnede opløsnings- eller fortyndingsmidler. Som sådanne kommer praktisk taget alle indifferente organiske opløsningsmidler på tale. Hertil hører især aliphatiske og aromatiske, eventuelt chlorerede carbonhydrider, såsom benzen, toluen, xylen, benzin, methylenchlorid, chloroform, carbontetrachlorid eller chlorbenzen, eller ethere, f.eks. diethyl- og dibutylether, dioxan, desuden ketoner, f.eks. acetone, methylethyl-, methylisopropyl- og methylisobutylketon, desuden nitriler, såsom aceto- og propionitril.

Som syreacceptorer kan der anvendes alle sædvanlige syrebindende midler. Særlige egnede har alkalimetalscarbonater og -alkoholater vist sig at være, f.eks. natrium- og kaliumcarbonat, natrium- og kaliummethylat eller -ethylat, desuden aliphatiske, aromatiske eller heterocycliske aminer, f.eks. triethylamin, trimethylamin, dimethylanilin, dimethylbenzylamin og pyridin.

Reaktionstemperaturen kan varieres inden for et større område. Almindeligvis arbejder man mellem 0 og 120°C, fortrinsvis ved 20-70°C.

Omsætningen får almindeligvis lov til at forløbe ved normalt tryk.

Ved gennemførelsen af fremgangsmåden anvender man fortrinsvis udgangskomponenterne i ækvimolære forhold. Et overskud af den ene eller anden af reaktionsdeltagerne medfører ingen væsentlige fordele. Reaktionen gennemføres fortrinsvis i et af de angivne opløsningsmidler i nærværelse af en syreacceptor ved forøget temperatur. Efter afsluttet reaktion afkøles reaktionsblandingen, hældes ud i vand og udrystes med et organisk opløsningsmiddel, f.eks. methylenchlorid. Den organiske fase oparbejdes som sædvanlig ved vask, tørring og afdestillering af opløsningsmidlet.

De hidtil ukendte forbindelser dannes i form af olier, der til dels ikke kan destilleres uden sønderdeling, men ved en såkaldt "destillationsrensning", dvs. længere tids opvarmning under formindsket tryk til moderat forhøjede temperaturer, kan befries for de sidste flygtige andele og på denne måde renses. Til deres karakterisering anvendes brydningsindeksen.

Som allerede nævnt flere gange udmærker de her omhandlede O,S-dialkyl-O-pyrazoldithiophosphorsyreestere sig ved en fremragende insecticid og acaricid virkning. De virker mod plante-, hygiejne- og forrådsskadelige organismer og mod parasitter (Ektoparasiter) inden for den veterinær medicinske sektor. De har ved ringe phytotoksicitet både en god virkning mod sugende og gnavende insekter og mider.

Af disse grunde kan de her omhandlede forbindelser med godt resultat anvendes ved plantebeskyttelse samt inden for hygiejne- og forrådsbeskyttelsen og inden for veterinærsektoren som skadedyrsbekæmpelsesmidler.

De virksomme stoffer egner sig ved god planteforenelighed og gunstig varmbloodstoksicitet til bekæmpelse af animalske skadelige organismer især insekter og spindedyr, der forekommer indenfor landbruget, skovbruget og inden for forråds- og materialebeskyttelsen samt indenfor hygiejnesektoren. De er virksomme overfor normalt følsomme og resistente arter samt mod alle eller enkelte udviklingsstadier. Til de ovennævnte skadelige organismer hører:

Fra ordenen af Isopoda f.eks. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare* og *Procellio scaber*.

Fra ordenen af Diplopoda f.eks. *Blaniulus guttulatus*.

Fra ordenen af Chilopoda f.eks. *Geophilus carpophagus* og *Scutigera spec.*

Fra ordenen af Symphyla f.eks. *Scutigera* *immaculata*.

Fra ordenen af Thysanura f.eks. *Lepisma saccharina*.

Fra ordenen af Collembola f.eks. *Onychiurus armatus*.

Fra ordenen af Orthoptera f.eks. *Blatta orientalis*,

Periplaneta americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*,

Acheta domesticus, *Grylotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis* og *Schistocerca gregaria*.

Fra ordenen af Dermaptera f.eks. *Forficula auricularia*.

Fra ordenen af Isoptera f.eks. *Reticulitermes* spp.

Fra ordenen af Anoplura f.eks. *Phylloxera vastatrix*,

Pemphigus spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp. og *Linognathus* spp.

Fra ordenen af Mallophaga f.eks. *Trichodectes* spp. og *Damalinae* spp.

Fra ordenen af Thysanoptera f.eks. *Hercinothrips femoralis* og *Thrips tabaci*.

Fra ordenen af Heteroptera f.eks. Eurygaster spp.,

Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius,

Rodenius prolixus og Triatoma spp.

Fra ordenen af Homoptera f.eks. Aleurodes brassicae,

Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii,

Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae,

Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum

avenae, Myzus spp., Phorofon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp.,

Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia

oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii,

Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. og Psylla spp.

Fra ordenen af Lepidoptera f.eks. Pectinophora gossypiella,

Bupalus piniarius, Cheimantobia brumata, Lithocolletis blancardella,

Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria,

Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella,

Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias

insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis

flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa

pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia

kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana,

Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima og

Tortrix viridana.

Fra ordenen af Coleoptera f.eks. Anobium punctatum,

Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus,

Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata,

Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala,

Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis,

Anthonomus spp., Sitophilus spp., Ortiorrhynchus sulcatus, Cosmopo-

lites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes

spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp.,

Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium Psyllioides,

Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp.

Molophilus molophilus, Amphimallon solstitialis og Cestelytra

zealandica.

Fra ordenen af Hymenoptera f.eks. Diprion spp., Hoplocampa spp.,

Lasius spp., Monomorium pharaonis og Vespa spp.

Fra ordenen af Diptera f.eks. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp.,

Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Caliphora erythro-

cephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp.,

Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp.,

Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp.,

Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia Spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae og Tipula paludosa.
Fra ordenen af Siphonaptera f.eks. Xenopsylla cheopis og Ceratophyllus spp.

Fra ordenen af Arachnida f.eks. Scorpio maurus og Latrodectus mactans.
Fra ordenen af Acarina f.eks. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp. og Tetranychus spp.

Anvendelsen af de her omhandlede virksomme stoffer sker i form af handelsgængse formuleringer og/eller ud fra disse formuleringer fremstillede anvendelsesformer.

Indholdet af virksomt stof i de ud fra de handelsgængse formuleringer fremstillede anvendelsesformer kan varieres indenfor vide grænser. Koncentrationen af virksomt stof i anvendelsesformerne kan ligge fra 0,0000001 til 100 vægtprocent virksomt stof, fortrinsvis mellem 0,01 og 10 vægtprocent.

Anvendelsen sker på sædvanlig måde tilpasset efter anvendelsesformen.

Ved anvendelse mod hygiejne- og forrådsskadelige organismer udmærker de virksomme stoffer sig ved en fremragende residualvirkning på træ og ler samt ved en god alkalistabilitet på kalkede underlag.

De virksomme stoffer kan overføres i de sædvanlige formuleringer, såsom opløsninger, emulsioner, sprøjtepulvere, suspensioner, pulvere, støvemidler, skum, pastaer, opløselige pulvere, granulater, aerosoler, suspensions-emulsionskoncentrater, såsædspulver, natur- og syntetiske stoffer imprægneret med virksomt stof, finindkapslinger i polymere stoffer og i indhyldningsmasser for såsæd, endvidere i formuleringer med tændsatser, såsom røgpatroner, -dåser og -spiraler samt i ULV-kold og -varmfordræbningsformuleringer.

Disse formuleringer fremstilles på kendt måde, f.eks. ved blanding af de virksomme stoffer med strækkemidler, altså flydende opløsningsmidler, under tryk stående kondenserede gasser og/eller faste bærestoffer, eventuelt under anvendelse af overfladeaktive midler, altså emulgeringsmidler og/eller dispergeringsmidler og/eller skumfremkaldende midler. Når der anvendes vand som strækkemiddel, kan f.eks. også anvendes organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmidler. Som flydende opløsningsmidler kommer hovedsagelig følgende på tale: Aromater, såsom xylen, toluen eller alkyl-naphthalener, chlorerede aromatiske eller aliphatiske carbonhydrider,

såsom chlorbenzener, chlorethylener eller methylenchlorid, aliphatiske carbonhydrider, såsom cyclohexan eller paraffiner, f.eks. jordoliefraktioner, alkoholer, såsom butanol eller glycol samt deres ethere og estere, ketoner, såsom acetone, methylethylketon, methylisobutylketon eller cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, såsom dimethylformamid og dimethylsulfoxid, samt vand. Med kondenserede gasformige strækkemidler eller bærestoffer menes sådanne væsker, der ved normal temperatur og under normalt tryk er gasformige, f.eks. aerosoldrivgasser, såsom halogencarbonhydrider, samt butan, propan, nitrogen og carbondioxid. Faste bærestoffer omfatter naturlige stenmel, såsom kaoliner, lerjordsarter, talkum, kridt, kvarts, attapulgit, montmorillonit eller diatoméjord, og syntetiske stenmel, såsom højdispers kiselsyre, aluminiumoxid og silicater. Faste bærestoffer for granulater er f.eks. ~~formalede og fraktionerede~~ naturlige stenmel, såsom calcit, marmor, ~~pimpsten~~, ~~septiolith~~ og dolomit, samt syntetiske granulater af uorganiske og organiske mel samt granulater af organisk materiale såsom savsmuld, kokosnøddeskal, majsokolber og tobaksstængler. Emulgerings- og/eller skumfremkaldende midler omfatter ikke-ionogene og anioniske emulgatorer, såsom polyoxyethylenfedtsyre-estere og polyoxyethylen-fedtalkohol-ethere, f.eks. alkylaryl-polyglycol-ethere, alkylsulfonater, alkylfulfater, arylsulfonater samt proteinhydrolysater. Dispergeringsmidler er f.eks. lignin, sulfitlud og methylcellulose.

I formuleringerne kan der anvendes hæftemidler, såsom carboxymethylcellulose, naturlige og syntetiske pulverformige, kornede eller latexformede polymere, såsom gummiarabicum, polyvinylalkohol og polyvinylacetat.

Der kan anvendes farvestoffer, såsom uorganiske pigmenter, f.eks. jernoxid, titanoxid og ferrocyanblåt, og organiske farvestoffer, såsom alizarin- og azo-metalphthalocyaninfarvestoffer, og spornæringsstoffer, såsom salte af jern, mangan, bor, kobber, kobalt, molybden og zink.

Formuleringerne indeholder almindeligvis mellem 0,1 og 95 vægtprocent virksomt stof, fortrinsvis mellem 0,5 og 90%.

Eksempel A

Plutella-forsøg

Opløsningsmiddel: 3 vægtdele acetone
Emulgator: 1 vægtdel alkylarylpolyglycolether

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med det angivne opløsningsmiddel og den angivne mængde emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

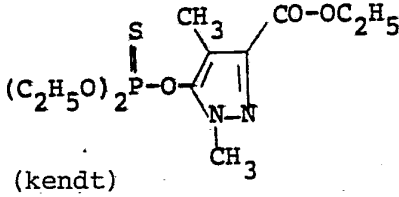
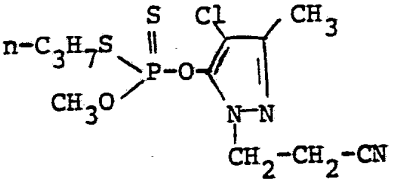
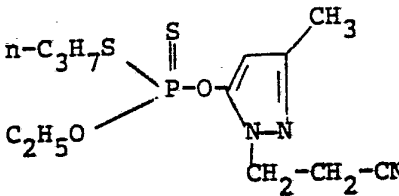
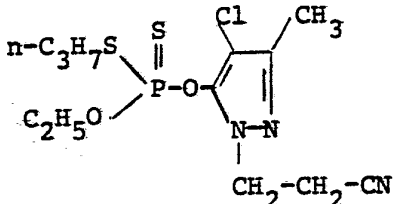
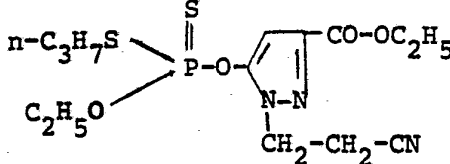
Med præparatet af virksomt stof besprøjtes kålblade (*Brassica oleracea*) til dugvåde og besættes med larver af kålmøllet (*Plutella maculipennis*).

Efter de angivne tidsrum bestemmes udryddelsen i procent. Herved betyder 100%, at alle larver dræbes, og 0% betyder, at ingen larver dræbes.

Virksomme stoffer, koncentrationer af virksomme stoffer, bedømmelsestidspunkter og resultater fremgår af den efterfølgende tabel I.

T a b e l I

(Plutella-forsøg)

Virksomt stof	Konc. af virk- somt stof i %	Udryddelses- grad i % efter 3 dage
 (kendt)	0,1 0,01	100 0
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

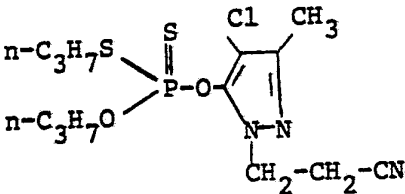
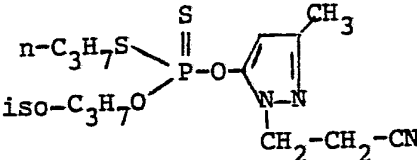
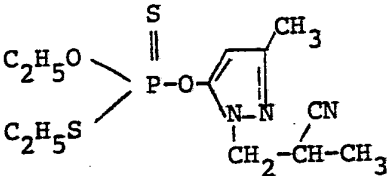
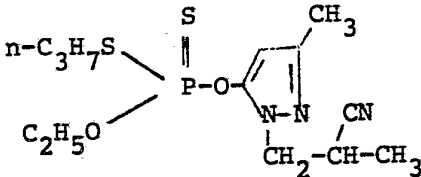
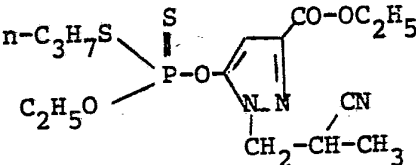
T a b e l I (fortsat)

(Plutella-forsøg)

Virksomt stof	Konc. af virk- somt stof i %	Udryddelses- grad i % efter 3 dage
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

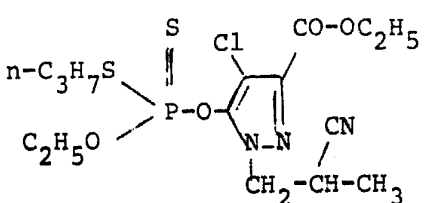
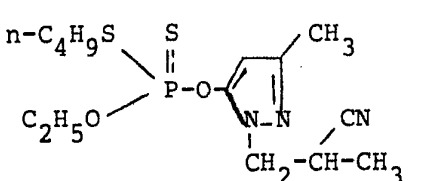
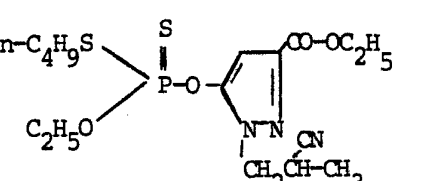
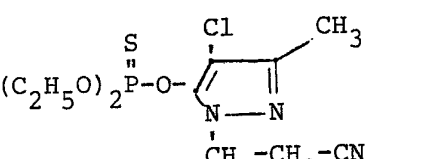
T a b e l I (fortsat)

(Plutella-forsøg)

Virksomt stof	Konc. af virk- somt stof i %	Udryddelses- grad i % efter 3 dage
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

T a b e l I

(Plutella-forsøg)

Virksomt stof	Konc. af virk- somt stof i %	Udryddelses- grad i % efter 3 dage
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	50
(kendt)		

Eksempel B

Myzus-forsøg (kontakt virkning)

Opløsningsmiddel: 3 vægtdele acetone
Emulgator: 1 vægtdel alkylarylpolylglycolether

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel og den angivne mængde emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

Med præparatet af virksomt stof besprøjtes kålplanter (*Brassica oleracea*), der er stærkt angrebet af ferskenbladlusen (*Myzus persicae*), til drypvåde.

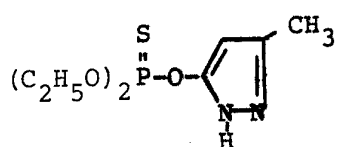
Efter de angivne tidsrum bestemmes udryddelsesgraden i %. Herved betyder 100%, at alle bladlus dræbes. 0% betyder, at ingen bladlus dræbes.

Virksomme stoffer, koncentrationer af virksomt stof, tidspunkter for bedømmelsen og resultater fremgår af efterfølgende tabel II.

T a b e l II

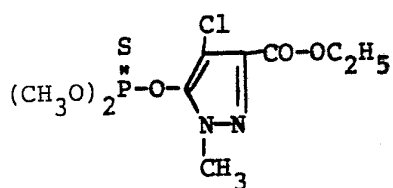
(Myzus-forsøg)

Virksomt stof	Konc. af virk- somt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 1 dag
---------------	---------------------------------	------------------------------------



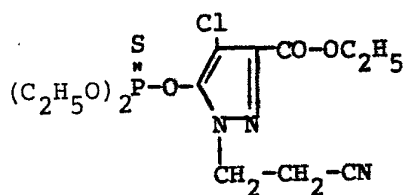
0,1	99
0,01	40
0,001	0

(kendt)



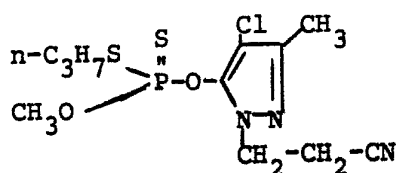
0,1	97
0,01	40
0,001	0

(kendt)



0,1	40
0,01	0

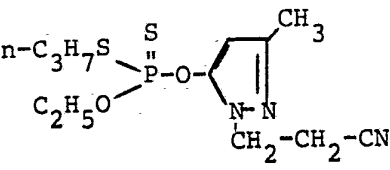
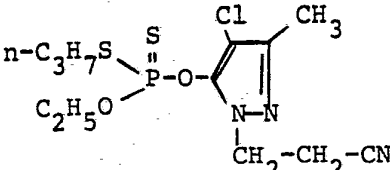
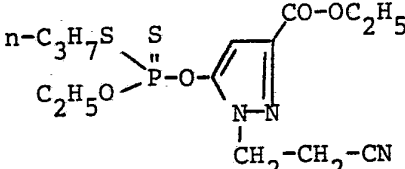
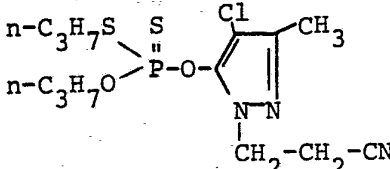
(kendt)



0,1	100
0,01	100
0,001	70

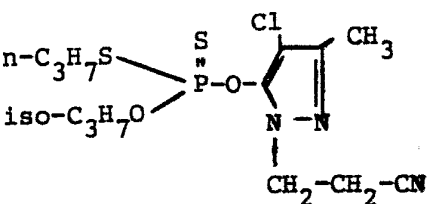
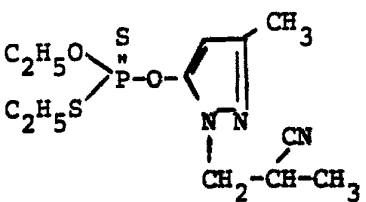
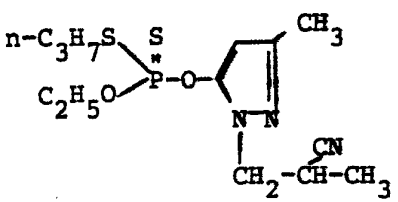
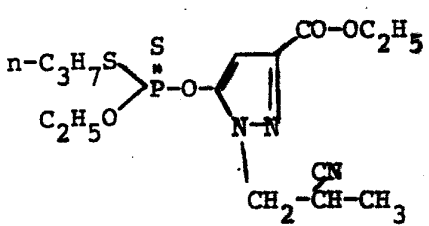
T a b e l II (fortsat)

(Myzus-forsøg)

Virksomt stof	Konc. af virksomt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 1 dag
	0,1	100
	0,01	98
	0,001	95
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70

T a b e l II (fortsat)

(Myzus-forsøg)

Virksomt stof	Konc. af virk- somt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 1 dag
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
	0,1	100
	0,01	99
	0,001	70

Eksempel C

Tetranychus-forsøg (resistent)

Opløsningsmiddel: 3 vægtdele acetone
Emulgator: 1 vægtdel alkylarylpolglycolether

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af et virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel og den angivne mængde emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

Med præparatet af virksomt stof besprøjtes bønneplanter (*Phaseolus vulgaris*), der er stærkt inficeret med alle udviklingsstadier af den almindelige spindemide eller bønnespindemiden (*Tetranychus urticae*), til dråbevådhed.

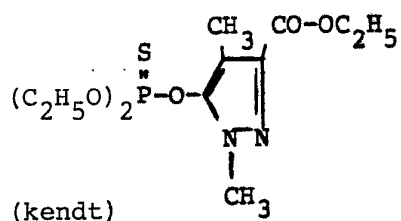
Efter det angivne tidsrum bestemmes udryddelsen i procent. Herved betyder 100%, at alle spindemider dræbes, og 0% betyder, at ingen spindemider dræbes.

Virksomme stoffer, koncentrationer af virksomme stoffer, bedømmelsestidspunkter og resultater fremgår af den efterfølgende tabel III.

T a b e l III

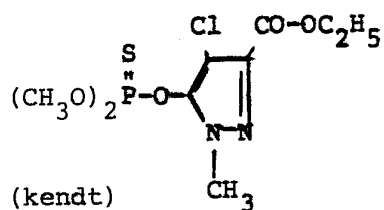
(Tetranychus-forsøg)

Virksomt stof	Konc. af virk- somt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 2 dage
---------------	---------------------------------	-------------------------------------



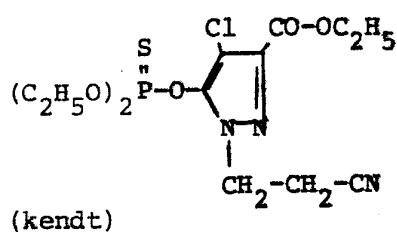
0,1

0



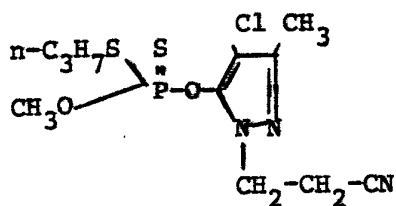
0,1

0



0,1

0



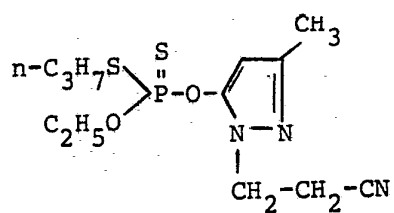
0,1

99

T a b e l III (fortsat)

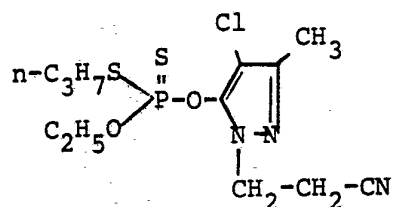
(Tetranychus-forsøg)

Virksomt stof	Konc. af virk- somt stof i %	Udryddelsesgrad i % efter 2 dage
---------------	---------------------------------	-------------------------------------



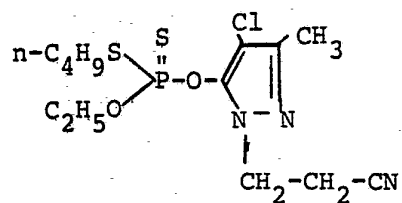
0,1

98



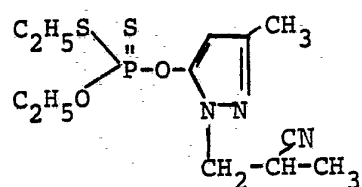
0,1

100



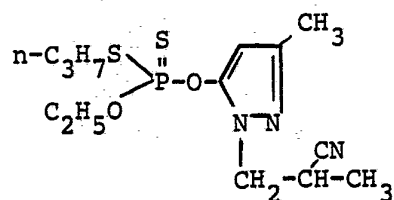
0,1

99



0,1

100



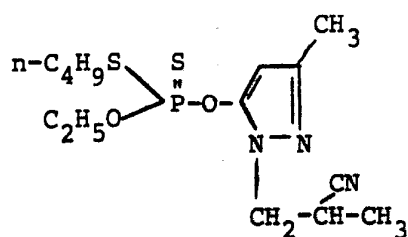
0,1

100

T a b e l III (fortsat)

(Tetranychus-forsøg)

<u>Virksomt stof</u>	<u>Konc. af virk-</u> <u>somt stof i %</u>	<u>Udryddelsesgrad</u> <u>i % efter 2 dage</u>
----------------------	---	---



0,1

100

Eksempel D

Toksicitetsforsøg/peroralt

Forsøgsdyr: Albinorotte (*Rattus norvegicus*)

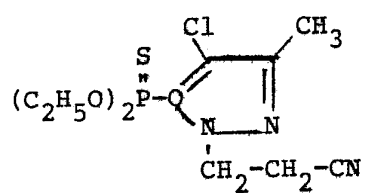
Bedømmelse: efter 7 dage.

Til fremstilling af et egnet præparat af virksomt stof blandes 3 vægtdele virksomt stof med 2,8 vægtdele højdispers kiselsyre og 4,2 vægtdele talkum. Under tilsætning af noget pulveriseret plantegummi fremstilles ud fra dette koncentrat af virksomt stof ved udrivning med vand suspensioner, som i 1 ml væske indeholder den mængde virksomt stof, som skal indgives pr. 100 g legemsvægt. Doseringen sker volumetrisk efter vejning af forsøgsdyrene. Indgiften sker per os ved hjælp af en myrtebladsonde af stål. Bedømmelsen sker efter det ovenfor angivne tidsrum, regnet fra indgivelsen af det virksomme stof.

Bestemmelsen af LD₅₀-værdien (den dosis af virksomt stof, som slår 50% af de behandlede dyr ihjel) sker på gangsmåde ud fra dødelighedstallene for de i geometrisk progression varierede doser.

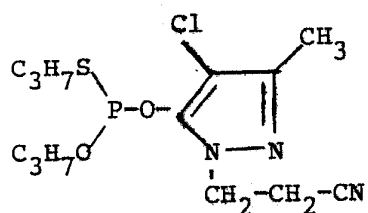
Tabel N
Toksicitetsforsøg
Albinorotte peroralt

<u>Virksomt stof</u>	<u>LD₅₀ (mg pr. kg legemsvægt)</u>
----------------------	---

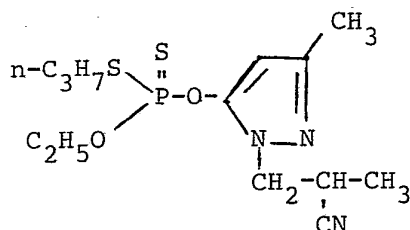


10-25

(kendt)

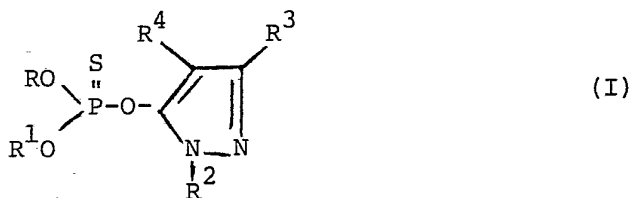


250-500

Fremstillingseksempler.Eksempel 1.

I en opslæmning af 17 g (0,1 mol) 1-(2-cyan-n-propyl)-3-methyl-5-hydroxypyrazol og 15 g kaliumcarbonat hældes 22 g (0,1 mol) O-ethyl-S-n-propylthionothiophosphorsyrediesterchlorid, reaktionsblandingen omrøres i 3 timer ved 60°C og afkøles, blandingen hældes ud i vand og udrystes med methylenchlorid. Den organiske fase vaskes 2 gange med hver gang 500 ml vand, tørres over natriumsulfat og "destillationsrens" ved formindsket tryk. Man får 28 g (81% af det teoretiske) O-ethyl-S-n-propyl-[1-(2-cyan-n-propyl)-3-methyl-pyrazol-5-yl]-thionothiophosphorsyreester med brydningsindeksen $n_D^{22} = 1,5231$.

Analogt kan følgende forbindelser fremstilles med formlen

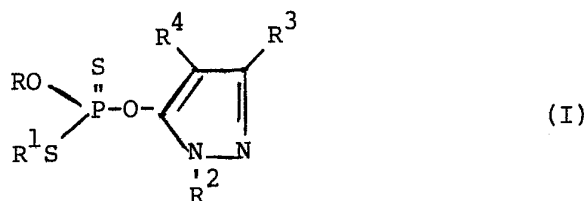


Eksem- pel nr.	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fysiske data (Brydnings- indeks)
2	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	H	n _D ²⁸ :1,5230
3	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	H	n _D ²⁸ :1,5278
4	iso-C ₃ H ₇ -	n-C ₄ H ₉ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	H	n _D ²⁸ :1,5185
5	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	H	n _D ²¹ :1,5376
6	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	H	n _D ²⁰ :1,5421
7	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	Cl	n _D ²⁵ :1,5263
8	iso-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	Cl	n _D ²⁵ :1,5260
9	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	Cl	n _D ²⁵ :1,5266
10	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	Cl	n _D ²⁵ :1,5292
11	CH ₃ -	n-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	Cl	n _D ²⁵ :1,5378
12	n-C ₃ H ₇ -	CH ₃ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	Cl	n _D ²⁵ :1,5345
13	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CO-OC ₂ H ₅	H	n _D ²⁵ :1,5270
14	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CO-OC ₂ H ₅	H	n _D ²² :1,5258
15	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CO-OC ₂ H ₅	Cl	n _D ²² :1,5390
16	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CO-OC ₂ H ₅	Cl	n _D ²² :1,5351
17	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	-CH ₂ -CH-CH ₃ CN	-CH ₃	H	n _D ²² :1,5219

Eksem- pel nr.	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fysiske data (Brydnings- indeks)
18	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	-CH ₂ -CH-CH ₃ CN	-CH ₃	H	n _D ²² :1,5240
19	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	-CH ₂ -CH-CH ₃ CN	-CO-OC ₂ H ₅	H	n _D ²² :1,5250
20	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ -CH-CH ₃ CN	-CO-OC ₂ H ₅	H	n _D ²⁰ :1,5278
21	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	-CH ₂ -CH-CH ₃ CN	-CO-OC ₂ H ₅	Cl	n _D ²² :1,5291
22	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ -CH-CH ₃ CN	-CO-OC ₂ H ₅	Cl	n _D ²⁰ :1,5325
23	i-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	H	n _D ²⁸ :1,5258

P a t e n t k r a v .

O,S-Dialkyl-O-pyrazoldithiophosphorsyreestere til anvendelse i insecticider og acaricider, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel



i hvilken

R og R¹ betyder ens eller forskellige alkylgrupper med 1-6 carbonatomer,
 R² betyder cyanalkyl med 1-4 carbonatomer i alkyl delen,
 R³ betyder alkyl med 1-4 eller carbalkoxy med 1-4 carbonatomer
 pr. alkyl- eller alkoxygruppe, mens
 R⁴ betyder hydrogen eller halogen.

Fremdragne publikationer:

Dansk patent nr. 132437.