



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.08.77 (P. 200367)

Pierwszeństwo: 21.08.76 Republika

Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.78

Opis patentowy opublikowano: 25.10.1979

Int: Cl² A01N 9/12



Twórca wynalazku: _____

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

Środek szkodnikobójczy

1

Wynalazek dotyczy środka szkodnikobójczego zawierającego jako substancję czynną nowe związki 4,5-dwuchloro-3-aryloimino-1,2-dwutiolenowe.

Jako środki szkodnikobójcze rozumie się takie środki, które zwalczają szkodniki zwierzęce jak też umożliwiają zwalczanie grzybów wywołujących choroby roślin w tych miejscach, w których są niepożądane.

Znane są już 3-aryloimino-4,5-dwuchloro-1,2-dwutioleny np. 4-chlorofenyloimino, 2,4- i 3,4-dwuchlorofenyloimino-4,5-dwuchloro-2,2-dwutiol. Związki te nadają się do zwalczania grzybów chorobotwórczych u roślin, jednak przy stosowaniu w niskich stężeniach, działanie ich nie zawsze jest w pełni zadowalające.

Stwierdzono, że nowe 4,5-dwuchloro-3-aryloimino-1,2-dwutioleny o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza ewentualnie podstawiony chlorem lub grupą metoksy, fenyl, który podstawiony jest jednakowymi lub różnymi resztami z grupy podstawników takich jak atom fluoru, bromu, grupa cyjanowa, tiocyjanianowa, nitrowa, alkilowa, cykloalkilowa, chlorowcaalkilowa, aryłowa, alkoksylowa o 2-6 atomach węgla, aryloksylowa, alkilotio, arylotio, acyloaminowa, dwualkiloaminowa, alkoksykarbonyłowa, amidokarbonyłowa, alkilosulfonyłowa, alkoksylsulfonyłowa, aryloksylsulfonyłowa, amidosulfonyłowa i resztę heterocykliczną zawierającą azot jak też fenyl mono-, dwu- lub trójpodstawiony chlorem w pozycji (2-), (3-), (2,3-), (2,6-),

2

(3,5-), (2,5-), (3,4,5-), (2,4,6-), (2,4,5-) a m oznacza 1 lub 2, wykazują silne własności rozpuszczające, owadobójcze, grzybobójcze i działają silnie na zewnętrzne pasożyty zwierzęce.

5 Dalej stwierdzono, że nowe 4,5-dwuchloro-3-aryloimino-1,2-dwutioleny o wzorze 1 otrzymuje się, jeżeli na aminy aromatyczne o ogólnym wzorze 2, w którym R i m mają wyżej podane znaczenie, działa się chlorkiem 3,4,5-trójkloro-1,2-dwutioliowym (3,4,5,5-czterochloro-1,2-dwutiolenem) występujących w dwóch odmianach przedstawionych wzorami 3a i 3b, ewentualnie w obojętnym rozcieńczalniku i z dodatkiem środków wiążących kwasy.

15 Jeżeli 3,4-dwuchloroanilinę poddaje się reakcji z chlorkiem 3,4,5-trójkloro-1,2-dwutioliowym w celu otrzymania 4,5-dwuchloro-3-(3,5-dwuchloro-fenyloimino)-1,2-dwutiolenu, wówczas przebieg reakcji można przedstawić za pomocą schematu przytoczonego na rysunku.

20 W przypadku amin aromatycznych o wzorze 2, stosowanych jako związki wyjściowe, R oznacza korzystnie grupę fenylową, ewentualnie podstawioną chlorem lub grupą metoksy i zawierającą jedną lub więcej, jednakowych lub różnych reszt jak atom bromu, fluoru lub jodu, grupę cyjanową, nitrową, tiocyjanianową, alkilową o 1-6 atomach węgla, cyklopentylową, cykloheksylową, chlorowcoalkilową o 1-4 atomach węgla i zawierającą do 3 atomów chlorowca, grupę fenylową, alkoksylową

o 2-6 atomach węgla, ewentualnie podstawioną grupę fenoksyłową, alkilotio o 1-6 atomach węgla, ewentualnie podstawioną grupę fenylotio, grupę acyloaminową o 1-6 atomach węgla, dwualkiloaminową o 1-4 atomach węgla, piperydynową, alkoksykarbonyłową o 1-6 atomach węgla, aminokarbonyłową jak też dwualkiloaminokarbonyłową o 1-4 atomach węgla, alkilosulfonyłową o 1-6 atomach węgla, alkoksylsulfonyłową o 1-6 atomach węgla, ewentualnie podstawioną grupę fenoksylosulfonyłową, aminosulfonyłową, dwualkiloaminosulfonyłową o 1-4 atomach węgla, pirolidynosulfonyłową, morfolinosulfonyłową. Dalej R oznacza korzystnie grupę fenylową podstawioną chlorem w pozycji (2-), (3-), (2,6-), (3,5-), (2,5-), (3,4,5-), (2,4,6-), (2,4,5-). Szczególnie korzystne są związki, w których podstawnik R oznacza resztę fenylową, ewentualnie podstawioną chlorem lub grupą metoksy i jest podstawiony jedną lub więcej jednakowymi lub różnymi grupami jak bromem, grupą metylową, n-propylową, i-propylową, II rzęd.-butylową, i-butylową, III rzęd.-butylową, III rzęd.-pentylową, heksylową-(2), cyklopentylową, cykloheksylową, fenylową, trójfluorometylową, etoksy, izo-propoksy, butoksy, heksyloksy, fenoksy, 4-chlorofenoksy, 4-nitrofenoksy, 2,4-dwuchlorofenoksy, 4-aminofenoksy, metylotio, etylotio, butylotio, fenylotio, 4-chlorofenylotio, 4-chlorofenylotio, 4-aminofenylotio, grupę nitrową, acetyloaminową, butyryloaminową, benzenoaminową, dwumetyloaminową, dwuetyloaminową, dwubutyloaminową, piperydynową, nitrolową, metoksykarbonyłową, etoksykarbonyłową, butoksykarbonyłową, heksylokarbonyłową, aminokarbonyłową, dwumetyloaminokarbonyłową, dwuetyloaminokarbonyłową, dwubutyloaminokarbonyłową, metylosulfonyłową, metoksylosulfonyłową, etoksylosulfonyłową, butoksylosulfonyłową, heksyloksylsulfonyłową, izopropoksylosulfonyłową, fenoksylosulfonyłową, aminosulfonyłową, dwumetyloaminosulfonyłową, dwuetyloaminosulfonyłową, pirolidynosulfonyłową, morfolinosulfonyłową.

Jako związki o ogólnym wzorze 2, które można zastosować w sposobie według wynalazku wymienia się przykładowo: 2-, 3-chloroanilinę, 4-fluoroanilinę, 2- i 4-bromoanilinę, 4-jodoanilinę, 2,3-, 2,5-, 2,6-, 3,5-dwuchloroanilinę, 2,4,5-, 3,4,5-, 2,4,6-trójchloroanilinę, 2-chloro-4-fluoroanilinę, 2-chloro-4-bromoanilinę, 2-bromo-4-chloroanilinę, 4-bromo-4-chloroanilinę, 4-bromo-2,5-dwuchloroanilinę, 2-, 3-, i 4-metyloanilinę, 2,4-, 2,3-, 2,5-, 2,6-, 3,4- i 3,5-dwumetyloanilinę, 2,3,4-, 2,4,5-, 2,4,6-trójmetyloanilinę, 2- i 4-etyloanilinę, 2,6-dwuetyloanilinę, 2- i 4-izopropylloanilinę, 2,6-dwuiizopropylloanilinę, 2-II rzęd.-butyloanilinę, 4-izobutyloanilinę, 4-III rzęd.-butyloanilinę, 4-metylo-2,6-dwuetyloanilinę, 2-metylo-4-III rzęd.-butyloanilinę, 2-cyklopentylloanilinę, 2-cykloheksylloanilinę, 4-chloro-2-metyloanilinę, 4-chloro-2,5-dwumetyloanilinę, 2-chloro-4-metyloanilinę, 4-bromo-2-metyloanilinę, 4-bromo-2-etyloanilinę, 4-aminodwufenyl, 2-aminodwufenyl, 4-amino-4'-chlorodwufenyl, 2-, 3-metoksyanilinę, 2- i 4-etoksyanilinę, 2,4- i 2,5-dwumetoksyanilinę, 3,4,5-trójmetoksyanilinę, 4-chloro-2,5-dwumetoksyanilinę, 4-metylo-2,5-dwumetoksyanilinę, 2,5-dwuetyloksyanilinę, 4-butoksyanilinę, 4-heksyloksyanilinę,

eter 4-aminodwufenylowy, eter 4-chloro-4'-amino-dwufenylowy, eter 4,4'-dwuamino-dwufenylowy, eter 2-aminodwufenylowy, eter 2-amino-4'-metylo-dwufenylowy, eter 2-amino-2'-nitro-dwufenylowy, 2- i 4-metylotioanilinę, 4-butylootioanilinę, 2-heksylootioanilinę, siarczek 4-amino-dwufenylu, siarczek 2-amino-4-chloro-dwufenylu, 2-, 3- i 4-nitroanilinę, 2-metylo-4-nitroanilinę, 2-chloro-4-nitroanilinę, 2-metoksy-4-nitroanilinę, 3-nitro-6-chloroanilinę, 3-nitro-6-metyloanilinę, 2-, 3- i 4-acetyloaminoanilinę, 3-butyryloaminoanilinę, 4-benzoiloaminoanilinę, 4-acetyloamino-2-metyloanilinę, 4-acetyloamino-3-metyloanilinę, 3-nitro-4-acetyloaminoanilinę, 2-chloro-5-acetyloaminoanilinę, 2-, 3- i 4-dwumetyloaminoanilinę, 3-chloro-4-dwumetyloaminoanilinę, 4-metylo-3-dwumetylotmminoanilinę, 4-dwuetyloaminoanilinę, 4-dwubutyloaminoanilinę, 4-piperydynoanilinę, 2,4-bis-dwumetyloaminoanilinę, 2-, 3- i 4-aminobenzonitryl, 4-chloro-3-amino-benzonitryl, 4-metoksy-3-aminobenzonitryl, 3,5-dwucyjanoanilinę, ester metylowy, etylowy, butylowy kwasu antranilowego, ester metylowy i butylowy kwasu 3-aminobenzooesowego, ester etylowy i heksylowy kwasu 4-aminobenzooesowego, ester metylowy kwasu 4-chloroantranilowego, ester etylowy kwasu 5-nitroantranilowego, ester metylowy kwasu 4-chloro-3-aminobenzooesowego, ester metylowy kwasu 3-chloro-4-aminobenzooesowego, dwumetyloamid kwasu antranilowego, dwubutyloamid kwasu antranilowego, dwumetyloamid kwasu 3-aminobenzooesowego, amid kwasu 4-aminobenzooesowego, ester metylowy kwasu 4-amino-benzoosulfonowego, ester butylowy kwasu 4-amino-benzenosulfonowego, ester metylowy kwasu 3-aminobenzenosulfonowego, ester etylowy kwasu 3-aminobenzenosulfonowego, ester heksylowy kwasu 3-aminobenzenosulfonowego, ester cykloheksylowy kwasu 2-amino-benzenosulfonowego, ester izopropylowy kwasu 3-amino-4-chlorobenzenosulfonowego, ester butylowy kwasu 4-amino-3-metylobenzenosulfonowego, dwumetyloamid kwasu 2-aminobenzenosulfonowego, dwuetyloamid kwasu 3-aminobenzenosulfonowego, pirolidyd kwasu 4-aminobenzenosulfonowego, dwumetyloamid kwasu 2-amino-5-chlorobenzenosulfonowego, amid kwasu 3-amino-4-chlorobenzenosulfonowego, morfolid kwasu 4-amino-2-metylobenzenosulfonowego, 1,4-dwuaminobenzen, 1,3-dwuaminobenzen, 3-chloro-1,4-dwuaminobenzen, 3,5-dwuchloro-1,4-dwuaminobenzen, 4-chloro-1,3-dwuaminobenzen, 4-metylo-1,4-dwuaminobenzen, eter 4,4'-dwuamino-dwufenylowy, eter 2,4'-dwuamino-dwufenylowy, eter 2,2'-dwuamino-dwufenylowy, eter 5-chloro-2,4'-dwuamino-dwufenylowy, eter 2,4-dwuamino-dwufenylowy, eter 4'-chloro-2,4-dwuamino-dwufenylowy, siarczek 4,4'-dwuamino-dwufenylu, 4,4'-dwuamino-dwufenylosulfon, ester 4'-aminofenylowy kwasu 4-amino-benzenosulfonowego, 3'-aminanilid kwasu 3-aminobenzooesowego.

Wyżej wymienione związki o ogólnym wzorze 2 są znane lub można je wytworzyć znanymi metodami. Również znany jest stosowany w reakcji chlorek 3,4,5-trójchloro-1,2-dwutioliowy (3,4,5,5-czterochloro-1,2-dwutiolen (Angew. Chemie 72,629 (1960).

Reakcja związków o wzorze 2 z chlorkiem 3,4,5-

-trójchlora-1,2-dwutioliowym przebiega w stosunku równoważnikowym lub w przybliżeniu równoważnikowym, w środkowisku obojętnego rozpuszczalnika i z dodatkiem środka wiążącego kwasy. Korzystnie stosuje się mały nadmiar chlorku 3,4,5-trójchlora-1,2-dwutioliowego (10—20% ilości teoretycznej). Z obojętnych rozpuszczalników szczególnie korzystne są takie, które rozpuszczają, bądź są w stanie rozpuścić chlorek 3,4,5-trójchlora-1,2-dwutioliowy.

Jako odpowiednie rozpuszczalniki wymienia się przykładowo chlorowcowęgłowodory jako dwuchlorometan, trójchlorometan, czerochlorometan, dwuchloroetan, trójchloroetylen, czterochloroetylen, dalej węglowodory aromatyczne jak benzen, toluen, chlorobenzen, ksylen. Dalszymi odpowiednimi rozpuszczalnikami są etery jak 1,2-dwumetoksyetan, dioksan, czterohydrofuran, eter dwuizopropylowy, poza tym rozpuszczalniki polarne jak acetonitryl, dwumetyloformamid, N-metylopirolidon. Na ogół reakcja przebiega z wystarczającą szybkością w temperaturze pokojowej, a w razie konieczności można stosować ogrzewanie np. aż do temperatury wrzenia stosowanego rozpuszczalnika np. do 50—120°C. Reakcja przebiega z odszczepieniem 2 moli chlorowodoru na równoważnik NH_2 . W celu związania chlorowodoru dodaje się mały nadmiar środka wiążącego kwasy, korzystnie trzeciorzędową zasadę organiczną. Jako odpowiednie zasady wymienia się trójmetyloaminę, trójetyloaminę, dwuizopropylaminę, 1,4-diaza-bicyklo-(2,2,2)-oktan (DABCO), 1,5-diaza-bicyklo-(4,3,0)-nonen-(5) (DBN), 1,8-diaza-bicyklo-(5,4,0)-undecen-(7) (DBU).

Przy odpowiednim sposobie pracy (system dwufazowy, niska temperatura) możliwe jest jednak również stosowanie zasad nieorganicznych, np. ługu alkalicznego, stężonej zawiesiny wodorowęglanu sodowego, węglanu sodowego, węglanu potasowego, fosforanu trójsodowego lub zasadowych tlenków metali jak tlenku magnezu, tlenku wapnia, tlenku cynku.

Przebieg reakcji można łatwo kontrolować za pomocą testu na aminę aromatyczną (reakcja dwuazowania i reakcja sprzęgania). Po całkowitym przereagowaniu otrzymuje się na ogół roztwory produktów reakcji w stosowanym rozpuszczalniku, z których, ewentualnie po dodaniu rozcieńczonego kwasu, wymywa się wodą środek wiążący kwasy.

W przypadku stosowania rozpuszczalników rozpuszczalnych w wodzie, produkt reakcji, po rozcieńczeniu wodą można bezpośrednio odsączyć. Oleiste produkty reakcji otrzymuje się korzystnie z rozpuszczalników z nierozpuszczalnych w wodzie (chlorowcowęgłowodory) po przemyciu, wysuszeniu, chromatografii na kolumnie z tlenku glinu i odparowaniu.

Czyste 4,5-dwuchloro-3-aryloimino-1,2-dwutioleny stanowią słabo zabarwione, lepkie oleje lub kryształy o niskiej temperaturze topnienia.

Jako przykłady związków wytwarzanych sposobem według wynalazku wymienia się następujące: 4,4-dwuchloro-(4-chloro-2-trójfluorometylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2-chloro-5-trójfluorometylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen,

4,5-dwuchloro-(3,5-bis-trójfluorometylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(4-chloro-2-metylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2,4,5-trójchlora-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(3,5-dwuchloro-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2,6-dwuchloro-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2,3-dwuchloro-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2-chloro-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2,6-dwuetylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2,6-dwuizopropyl-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2,5-dwumetoksy-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2,5-dwuchloro-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2-chloro-4-fluoro-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2-chloro-4-bromo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2-bromo-4-chloro-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2,4-dwubromo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(4-jodo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(4-bromo-2,5-dwuchloro-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(4-metylo-2,5-dwuchloro-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(5-metylo-2,4-dwuchloro-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2-metylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(3-metylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(4-metylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-(2,3-dwumetylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-3-(2,6-dwumetylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-3-(3,4-dwumetylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-3-(3,5-dwumetylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-3-(2,5-dwumetylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-3-(2,4,5-trójmetylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-3-(2,4,6-trójmetylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-3-(2-etylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-3-(2,4-dwuetylo-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-3-(4-izopropyl-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-3-(4-IIIrząd-butyl-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5-dwuchloro-3-(4-cykloheksyl-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen, 4,5 dwuchloro-3-(2-cykloheksyl-fenyl-imino)-1,2-dwutiolen,

4,5-dwuchloro-3-(4-bromo-2-etylo-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-dwufenylo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-etoksy-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2,4-dwumetoksy-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(4-butoksy-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(4-heksyloksy-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(metylosulfonylofenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(4-chloro-2,5-dwumetoksy-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-fenoksy-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(3/2-chloro-fenoksy-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-chloro-4-metylotio-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-chloro-4-metylosulfonylo-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(4-butylotio-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-fenylotio-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(5-chloro-2-fenylotio-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-nitro-fenylotioimino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(3-nitro-fenylotioimino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(4-nitro-fenylotioimino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-chloro-5-nitro-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2,4-dwuchloro-5-nitro-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2,4-dwumetylo-5-nitro-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(3-acetyloamino-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(4-chloro-3-izobutyryloamino-
fenylotioimino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(4-dwumetyloamino-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(4-chloro-4-dwumetyloamino-
fenylotioimino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(4-piperidyno-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-chloro-4-cyjano-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-chloro-4-metoksykarbonylo-
fenylotioimino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-chloro-4-dwumetyloamino-
karbonylo-fenylotioimino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-chloro-fenoksysulfonylo-fenilo-
imino)-1,2-dwutiolen,
4,5-dwuchloro-3-(2-metylo-5-dwumetyloamino-
sulfonylo-fenylotioimino)-1,2-dwutiolen,
N,N'-bis-/4,5-dwuchloro-1,2-dwutiolenyilden-(3)/
/-1,4-fenilenodwuamina,
N,N'-bis-/4,5-dwuchloro-1,2-dwutiolenyilden-(3)/
/-1,3-fenilenodwuamina,
N,N'-bis-/4,5-dwuchloro-1,2-dwutiolenyilden-(3)/
/-4-chloro-1,3-fenilenodwuamina,

N,N'-bis-/4,5-dwuchloro-1,2-dwutiolenyilden-(3)/
/-4-metylo-1,3-fenilenodwuamina,
N,N'-bis-/4,5-dwuchloro-1,2-dwutiolenyilden-(3)/
/-4-fenoksy-1,3-fenilenodwuamina,
5 N,N'-bis-/4,5-dwuchloro-1,2-dwutiolenyilden-(3)/
/-4-fenylotio-1,3-fenilenodwuamina,
eter N,N'-bis-/4,5-dwuchloro-1,2-dwutiolenyilden-
-(3)/-4,4'-dwuaminodwufenyloowy,
eter N,N'-bis-/4,5-dwuchloro-1,2-dwutiolenyilden-
-(3)/-4,2'-dwuaminodwufenyloowy,
10 ester aminofenyloowy kwasu
N,N'-bis-/4,5-dwuchloro-1,2-dwutiolenyilden-(3)/
/-3-amino-benzenosulfonowego-3'.

Substancje czynne są dobrze tolerowane przez
rośliny i wykazują korzystne właściwości toksyczne
w stosunku do ciepłokrwistych. Nadają się więc
one do zwalczania szkodników zwierzęcych, zwię-
sza owadów, pajęczaków i obłąków, które wystę-
pują w gospodarstwach rolnych, lasach, przy ochro-
nie zapasów i materiałów jak też w sektorze higie-
ny i weterynarii. Są one czynne w stosunku do
gatunków wrażliwych i odpornych, jak też w sto-
sunku do wszystkich lub poszczególnych ich sta-
diów rozwojowych. Do wyżej wymienionych szkod-
ników należą: Z rzędu Izopoda np. *Oniscus asellus*,
25 *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*. Z rzędu
Diplopoda np. *Blaniulus guttulatus*. Z rzędu Chilo-
poda np. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
Z rzędu Symphyla np. *Scutigera immaculata*.
Z rzędu Thysanura np. *Lepisma saccharina*. Z rze-
du Collembola np. *Onychiurus armatus*.

Z rzędu Orthoptera np. *Blatta orientalis*, *Peri-
planeta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella
germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*,
35 *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus dif-
ferentialis*, *Schistocerca gregaria*. Z rzędu Der-
maptera np. *Forficula auricularia*. Z rzędu Isoptera
np. *Reticulitermes spp.* Z rzędu Anoplura np. *Phyl-
loxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus huma-
nus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
40 Z rzędu Mallophaga np. *Trichodectes spp.*, *Dama-
linea spp.* Z rzędu Thysanoptera np. *Hercinothrips
femoralis*, *Thrips tabaci*. Z rzędu Heteroptera np.
Eurygaster spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma
quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*,
45 *Triatoma spp.*

Z rzędu Homoptera np. *Aleurodes brassicae*, *Be-
misia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis
gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*,
50 *Doralis fabae*, *Doralis pumi*, *Eriosoma lanigerum*,
Hyalopterus arundinis, *Macrosiphum avenae*, *My-
zus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*,
Empoasca spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix
cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodel-
phax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella
aurantii*, *Aspidiotus hederiae*, *Pseudococcus spp.*,
55 *Psylla spp.*

Z rzędu Lepidoptera np. *Pectinophora gossypiella*,
Bupalus piniarius, *Oheimatobia brumata*, *Litho-
colletis planicardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutel-
la maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis
chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurbe-
riella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa
spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*,
60 *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*, *Tortrix viridana*.

Z rzędu *Coleoptera* np. *Anobium punctatum*, *Rhipopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Prylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Antohonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *cosmopolites sordidus*, *Centhorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agr-iotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Cistelytra zealandica*. Z rzędu *Hymenoptera* np. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Z rzędu *Diptera* np. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* 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*, *Tipula paludosa*. Z rzędu *Siphonaptera* np. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

Z rzędu *Arachnida* np. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*. Z rzędu *Acarina* np. *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., *Tetranychus* spp.

Substancje czynne według wynalazku wykazują silne działanie toksyczne w stosunku do grzybów. W stężeniach koniecznych do zniszczenia grzybów nie szkodzą one roślinom uprawnym. Z tego względu nadają się one do stosowania jako środki ochrony roślin przy zwalczaniu grzybów. Fungotoksyczne środki stosuje się w ochronie roślin do zwalczania *Plasmodiophoromycetes*, *Oomycetes*, *Chytridiomycetes*, *Zygomycetes*, *Ascomycetes* *Basidiomycetes*, *Deuteromycetes*.

Substancje czynne według wynalazku wykazują szerokie spektrum działania i mogą być stosowane przeciw grzybom pasożytniczym i atakującym nadziemne części roślin lub atakującym te rośliny pod ziemią jak też przeciw zarazkom chorobotwórczym przenoszonym przez nasiona.

Substancje czynne według wynalazku wykazują szczególnie dobrą aktywność w stosunku do grzybów pasożytniczych i atakujących nadziemne części roślin, jak wywołujących rdzę zbożową spowodowaną przez rodzaj *Puccinia*, rdzę fasolową (*Uromyces phaseole*), dalej mączniaka, wywołanego rodzajem *Erysiphe*, mączniaka właściwego jabłoni (*Po-*

dosphaera leucotricha), a w przypadku ryżu w stosunku do *Pyricularia oryzae* i *Pellicularia* *Sasakii*. W przypadku nadziemnych części roślin. Związki te działają przeciw rodzajom *Botrytis*, *Septoria*, *Helminthosporium* i *Cercospora*.

Substancje czynne według wynalazku są szczególnie aktywne i wykazują specjalnie praktyczne znaczenie przy stosowaniu ich jako środków do bejcowania ziarna siewnego i środków do obróbki ziemi przeciw grzybom fitopatogenным, które przypięte są do ziarna siewnego i które występują w ziemi oraz wywołują u roślin uprawnych choroby zarodka, gnicie korzeni, *Tracheomikozy* i choroby nasion spowodowane np. rodzajami *Fusarium*, *Thizoctania*, *Verticillium albo-atrum*, *Phialophora cinereascens*.

Substancje czynne można przeprowadzać w normalnie stosowane formy użytkowe jak roztwory, emulsje, proszki do opryskiwania, zawiesiny, proszki, środki do rozpylania, pianki, pasty, proszki rozpuszczalne, granulaty, aerozole, koncentraty zawiesinowo-emulsyjne, proszki na ziarna siewne, substancje naturalne i syntetyczne impregnowane substancją czynną, drobne kapsułki z polimerów i formy z masą osłaniającą dla ziarna siewnego dalej formy użytkowe z masą zapłonową, jak patроны, puszki i spirale dymne, między innymi formy użytkowe ULV do rozpylenia na zimno i na ciepło.

Formy te wytwarza się w znany sposób, np. przez mieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami, skroplonymi i utrzymywanymi pod ciśnieniem gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie przy zastosowaniu środków powierzchniowo-czynnych, a więc środków emulgujących i/lub dyspergujących i/lub pianotwórczych. W przypadku zastosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować również np. rozpuszczalniki organiczne jako pomocnicze środki rozpuszczające. Jako rozpuszczalniki ciekłe wchodzi zasadniczo w rachubę związki aromatyczne jak ksylen, toluen, lub alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne jak cykloheksan lub parafiny np. frakcje ropy naftowej, alkohole jak butanol lub glikol jak też ich etery i estry, ketony jak aceton, keton metylowo-etylowy, keton metylowoizobutyloowy lub cykloheksanon, silnie polarne rozpuszczalniki jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy jak też woda.

Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki lub nośniki rozumie się takie cieczce, które w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem są gazami np. gazy aerozolitowocze, jak chlorowcowęglowodory, jak też butan, propan, azot i dwutlenek węgla. Jako stałe nośniki rozumie się naturalne mączki skalne jak kaoliny, glinki, talk, krede, kwarc, attapulgit, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa oraz syntetyczne mączki skalne jak silnie zdyspergowany kwas krzemowy, tlenek glinu i krzemiany i jako stałe nośniki dla granulatów: rozdrobnione i frakcjonowane naturalne minerały jak kalcyt, marmur, pumeks, sepiolit, dolomit jak

też granulaty syntetyczne z maczek nieorganicznych i organicznych oraz granulaty z materiału organicznego jak z trocin, łupin orzecha kokosowego, kółb kukurydzianych i łodyg tytoniu.

Jako środki emulgujące i/lub pianotwórcze rozumie się emulgatory niejonotwórcze i jonowe jak estry polioksyetyleny i kwasów tłuszczowych, etery polioksyetyleny i alkoholi tłuszczowych np. eter alkiloarylopoliglikolowy, alkilosulfoniany, alkanosiarczany, arylosulfoniany jak też hydrolizaty białek, a jako środki dyspergujące np. ligninę, ługi pościarczynowe i metylocelulozę.

W formach użytkowych można stosować również środki powodujące przyrośnięcie jak karboksymetylocelulozę, naturalne i syntetyczne polimery sproszkowane, ziarniste lub postaci lateksu, jak gumę arabską, polialkohol winylowy, polioctan winylu.

Również można stosować barwniki jak pigmenty nieorganiczne np. tlenek żelaza, tlenek tytanu, błękit żelazawy i barwniki organiczne jak barwniki alizarynowe, azowe i metaloftalocyjaninowe i substancje odżywcze w ilościach śladowych jak sole żelaza, manganu, boru, miedzi, kobaltu, molibdenu i cynku.

Formy użytkowe zawierają zwykle 0,1–95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5–90%. Stosowanie substancji czynnych następuje w postaci preparatów handlowych i/lub w postaciach gotowych do stosowania, wytworzonych z tych preparatów.

Zawartość substancji czynnej w postaciach gotowych do stosowania, przygotowanych z preparatów handlowych, może zmieniać się w szerokim zakresie. Wynosi ona 0,0000001–100% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,01–10% wagowych.

Stosowanie odbywa się w zwykły sposób dla przyjętej formy stosowania. Przy stosowaniu przeciw szkodnikom sanitarnym i magazynowym substancje czynne odznaczają się doskonałym działaniem rezydualnym na drewnie i glinkach jak też dobrą odpornością na alkalia na wapnowanych podłożach.

Przykład I. Testowanie Tetranychus (rezytencja)

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego

W celu wytworzenia korzystnego preparatu substancji czynnej, miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i emulgatora oraz rozcieńcza koncentrat wodą do pożądanego stężenia.

Preparatem substancji czynnej spryskuje się do całkowitego zmoczenia rośliny fasoli (*Phaseolus vulgaris*), które zostały silnie zaatakowane zwykłym przedziorkiem lub przedziorkiem chmielowcem (*Tetranychus urticae*) we wszystkich stadiach rozwojowych.

Po podanych czasach ustala się śmiertelność w %. 100% oznacza przy tym, że wszystkie przedziorki zostały zabite, 0% oznacza, że żaden nie został zabity. Substancje czynne, stężenia substancji czyn-

nej, czasy oceny i efekty wynikają z poniższej tablicy I.

Tablica I
(roztocza niszczące rośliny)
Testowanie Tetranychus

Substancje czynne	Stężenia substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po 2 dniach
wzór 4 (znany)	0,1 0,01	99 0
wzór 5 (znany)	0,1 0,01	55 0
wzór 6	0,1 0,01	100 100
wzór 7	0,1 0,01	100 90
wzór 8	0,1 0,01	99 90
wzór 9	0,1 0,01	100 50
wzór 10	0,1 0,01	100 95
wzór 11	0,1 0,01	98 95
wzór 12	0,1 0,01	100 99

Przykład II. Testowanie Drosophila

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego

W celu wytworzenia korzystnego preparatu substancji czynnej, miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i emulgatora i rozcieńcza koncentrat wodą do pożądanego stężenia.

1 cm³ preparatu substancji czynnej, nanosi się pipetą na krążek bibuły filtracyjnej o średnicy 7 cm. Moką bibułę nakłada się na otwór szklanego naczynia, w którym znajduje się 50 wywłzek karłówek (*Drosophila melanogaster*) i przykrywa ją szklaną płytką. Po podanych czasach określa się śmiertelność w %. 100% oznacza przy tym, że wszystkie muchy zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna mucha nie padła. Substancje czynne, stężenia substancji czynnej, czasy oceny i efekty wynikają z poniższej tablicy II.

Tablica II
(owady niszczące rośliny)
Testowanie Drosophila

Substancje czynne	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po 1 dniu
wzór 7	0,1	100
wzór 8	0,1	80
wzór 13	0,1	80

Przykład III. Testowanie Fusicladium (jabłoni) / osłaniające

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu

Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkilopoliiglikolowego

Woda: 95 części wagowych

W celu otrzymania pożądanego stężenia substancji czynnej w cieczy do spryskiwania miesza się potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i koncentrat rozcieńcza wodą, zawierającą wyżej wymienione dodatki.

Za pomocą cieczy do spryskiwania spryskuje się do całkowitego zmoczenia młode siewki jabłoni, które znajdują się w 4-tym do 6-go stadium liścia. Rośliny pozostawia się w cieplarni przez 24 godziny, w temperaturze 20°C i przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie inokuluje się wodną zawiesiną zarodników grzyba *Fusicladium dendriticum* i inokuluje przez 18 godzin w wilgotnej komorze w temperaturze 18–20°C i przy 100% względnej wilgotności. Następnie rośliny przenosi się ponownie na 14 dni do cieplarni. Po 15 dniach od inokulacji określa się stopień zaatakowania siewek. Otrzymane wartości wyceny przelicza się na stopień zaatakowania w %. 0% oznacza brak oznak zaatakowania, a 100% oznacza, że rośliny zostały zaatakowane całkowicie. Substancje czynne, stężenia substancji czynnej i efekty wykażą z poniższej tablicy III.

Tablica III

Testowanie Fusicladium / osłaniające (jabłoni)

Substancja czynna	Stopień zaatakowania w % przy stężeniu substancji czynnej 0,0005%
wzór 5 (znany)	29
wzór 14 (znany)	24
wzór 15	1
wzór 16	1
wzór 9	4
wzór 17	1
wzór 10	0

Przykład IV. Testowanie Fusicladium (leczenie)

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu

Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkilopoliiglikolowego

Woda: 95 części wagowych

W celu otrzymania pożądanego stężenia substancji czynnej w cieczy do spryskiwania miesza się potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i koncentrat rozcieńcza wodą, zawierającą wymienione dodatki.

Młode siewki jabłoni znajdujące się w 4-tym do 6-ego stadium liścia inokuluje się wodną zawiesiną zarodników grzyba wywołującego *Fusicladium dendriticum* Fuck. i inokuluje przez 18 godzin w wilgotnej komorze w temperaturze 18–20°C przy

100% względnej wilgotności. Następnie rośliny przenosi się do cieplarni, gdzie obsychają.

Po odmierzanym czasie rośliny spryskuje się, do ich całkowitego zmoczenia, za pomocą cieczy do spryskiwania, otrzymanej wyżej przytoczonym sposobem. Następnie rośliny przenosi się znowu do cieplarni.

Po 15 dniach od inokulacji określa się stopień zaatakowania siewek jabłoni w procentach roślin kontrolnych nie traktowanych, jak również inokulowanych. 0% oznacza brak oznak zaatakowania, 100% oznacza, że stopień zaatakowania jest ściśle tak wysoki jak u roślin kontrolnych.

Substancje czynne, stężenia substancji czynnej, czasokres między inokulacją i spryskiwaniem jak też efekty wynikają z poniższej tablicy IV.

Tablica IV
Testowanie Fusicladium (jabłoni) (leczenie)

Substancja czynna	Czas przebywania w godzinach	Stopień zaatakowania w % przy stężeniu substancji czynnej w 0,01%
wzór 4 (znany)	42	61
wzór 18	42	19
wzór 8	42	35
wzór 17	42	35

Przykład V. Testowanie świerzbowca (Psoroptes cuniculi)

10–25 egzemplarzy świerzbowca królika (*Psoroptes cuniculi*) wprowadza się między przekładki z papieru fultracyjnego nasycone roztworem substancji czynnej o podanym stężeniu. Po 24 godzinach bada się działanie i określa je w % — 100% oznacza przy tym, że wszystkie roztocza zostały zabite, a 0% oznacza, że nic nie uległo zniszczeniu.

Tablica V
Testowanie świerzbowca (*Psoroptes cuniculi*)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w ppm	Działanie usmięrcające <i>Psoroptes cuniculi</i> w % w ciągu 24 godzin
wzór 15	100	100
	30	100
wzór 8	100	100
	30	100
wzór 7	100	100
	30	100
wzór 11	100	100
wzór 19	100	100
	30	100

Przykład VI. 4,5-dwuchloro-3-(3,5-dwuchloro-fenyl)imino-1,2-dwutiolen.

18,5 g 3,5-dwuchloroaniliny rozpuszcza się w

300 ml dwuchlorometanu i 50 ml trójetyloaminy, po czym, w temperaturze 10–15°C wprowadza się 31,0 g chlorku 3,4,5-trójchloro-1,2-dwutioliowego. Reakcję prowadzi się przez około 12 godzin aż próba na obecność aromatycznej aminy, polegająca na dwuazowaniu i sprzęganiu, wypadnie negatywnie. Następnie otrzymany ciemny roztwór przemycia się trzykrotnie 200 ml wody, suszy nad węglanem potasu i filtruje na kolumnie z tlenkiem glinu w celu usunięcia barwnych zanieczyszczeń. Przesącz odparowuje się w próżni do suchości a pozostałość przekryształowuje z benzyny ekstrakcyjnej. Wydajność: 20,0 g. Temperatura topnienia: 107–108°C. Analiza elementarna i widmo NMR pokrywają się z założoną budową.

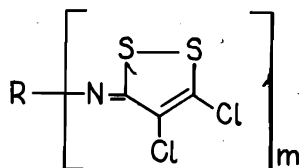
Analogicznie otrzymuje się:

- 4,5-dwuchloro-3-(4-chloro-2-trójfluorometylo-fenyloimino)-1,2-dwutiolen (lepki olej),
- 4,5-dwuchloro-3-(2-chloro-5-trójfluorometylo-fenyloimino)-1,2-dwutiolen (lepki olej),
- 4,5-dwuchloro-3-(3,5-bis-trójfluorometylo-fenyloimino)-1,2-dwutiolen (lepki olej),
- 4,5-dwuchloro-3-(4-chloro-2-metylo-fenyloimino)-1,2-dwutiolen o temperaturze topnienia 106–108°C,
- 4,5-dwuchloro-3-(2,4,5-trójchloro-fenyloimino)-1,2-dwutiolen o temperaturze topnienia 93–95°C,
- 4,5-dwuchloro-3-(2,6-dwuchloro-fenyloimino)-1,2-dwutiolen o temperaturze topnienia 106–110°C,
- 4,5-dwuchloro-3-(2,3-dwuchloro-fenyloimino)-1,2-dwutiolen o temperaturze topnienia 99–102°C.

Przykład VII. 4,5-dwuchloro-3-(2,4-dwumetylo-fenyloimino)-1,2-dwutiolen.

14,0 g 2,4-dwumetyloaniliny rozpuszcza się w 300 ml dwuchlorometanu i 50 ml trójetyloaminy i w temperaturze 10–15°C dodaje się 31,0 g chlorku 3,4,5-trójchloro-1,2-dwutioliowego. Po 3-godzinym mieszanii w temperaturze 20°C próba na obecność aminy — przeprowadzona na drodze dwuazowania i sprzęgania — jest negatywna. Otrzymany ciemny roztwór przemycia się następnie trzykrotnie 200 ml wody, suszy nad węglanem potasu i sączy przez kolumnę z tlenkiem glinu w celu usunięcia zanieczyszczeń barwnych. Przesącz zagęszcza się z dodatkiem eteru naftowego i doprowadza do krystalizacji. Wydajność: 17,0 g. Żółtawe kryształy o temperaturze topnienia 72–74°C. Analiza elementarna i widmo NMR pokrywają się z założoną budową.

Analogicznie otrzymuje się:



Wzór 1

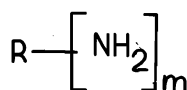
- 4,5-dwuchloro-3-(2-chloro-fenyloimino)-1,2-dwutiolen o temperaturze topnienia 77–78°C,
- 4,5-dwuchloro-3-(2,6-dwumetylo-fenyloimino)-1,2-dwutiolen (lepki olej),
- 4,5-dwuchloro-3-(2,6-dwumizopropilo-fenyloimino)-1,2-dwutiolen o temperaturze topnienia 112–115°C,
- 4,5-dwuchloro-3-(2,5-dwumetoksy-fenyloimino)-1,2-dwutiolen o temperaturze topnienia 175°C (rozkład).

Przykład VIII. N,N'-bis-/4,5-dwuchloro-1,2-dwutiolenylideno-(3)/1,4-fenilenodwuamina (wzór 13).

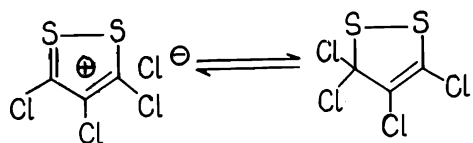
10,0 g i 1,4-fenilenodwuaminy rozpuszcza się w 300 ml chlorku metylenu i 80 ml trójetyloaminy i w temperaturze 10–15°C dodaje 51,0 g chlorku 3,4,5-trójchloro-1,2-dwutioliowego. Miesza się przez 12 godzin w temperaturze 20°C i ciemny osad przemycia dwukrotnie mieszaniną z 300 ml wody i 20 ml kwasu octowego. Następnie części nierozpuszczalne odsąca się i przemycia dodatkowo chlorkiem metylenu. Wydajność: 35,0 g. Przez zagęszczenie fazy z chlorkiem metylenu otrzymuje się drugą frakcję. Oczyszczanie można przeprowadzić na drodze ciągłej ekstrakcji w aparacie Soxhleta. Otrzymuje się żółtawe kryształy o temperaturze topnienia powyżej 300°C.

Zastrzeżenie patentowe

Środek szkodnikobójczy, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną 4,5-dwuchloro-3-aryloamino-1,2-dwutiolen o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza ewentualnie podstawiony chlorem lub grupą metoksy, fenyl, który podstawiony jest jednakowymi lub różnymi resztami z grupy podstawników takich jak atom fluoru, bromu, grupą cyjanową, tiocyjanianową, nitrową, alkilową, cykloalkilową, chlorowcoalkilową, arylową, alkoksylową o 2–6 atomach węgla, aryloksylową, alkilotio, arylotio, acyloaminową, dwualkiloaminową, alkoksylkarbonylową, amidokarbonylową, alkilosulfonylową, alkoksylsulfonylową, aryloksylsulfonylową, amidosulfonylową i resztą heterocykliczną zawierającą azot jak też grupę fenyłową mono-, dwu- lub trójpodstawioną chlorem w pozycji (2-), (3-), (2,3-), (2,6-), (3,5-), (2,5-), (3,4,5-), (2,4,6-), (2,4,5-), a m oznacza liczbę 1 lub 2, oraz znane nośniki i/lub substancje powierzchniowo-czynne.

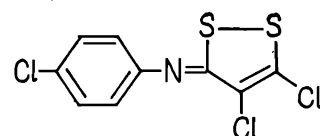


Wzór 2

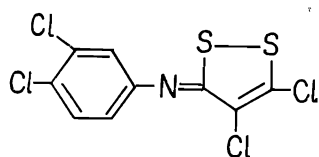


Wzór 3a

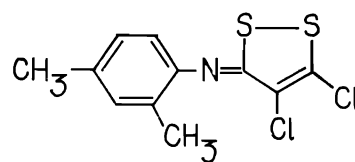
Wzór 3b



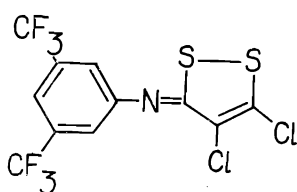
Wzór 4



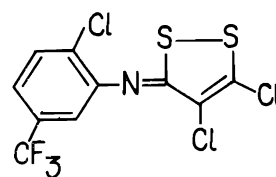
Wzór 5



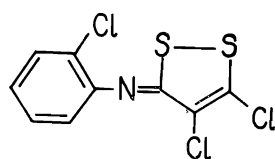
Wzór 6



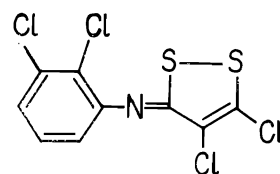
Wzór 7



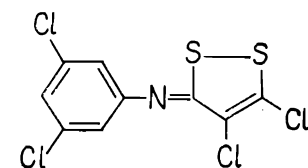
Wzór 8



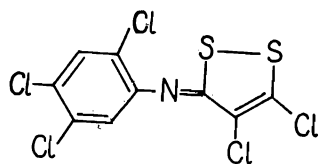
Wzór 9



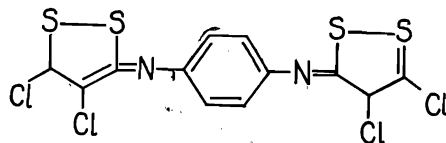
Wzór 10



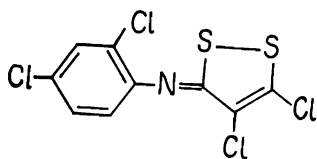
Wzór 11



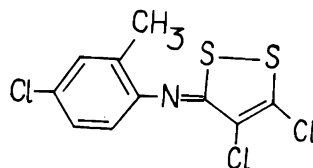
Wzór 12



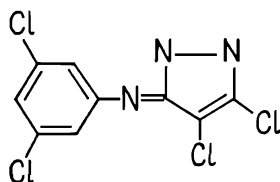
Wzór 13



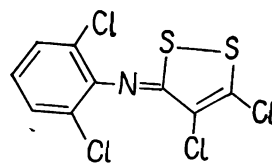
Wzór 14



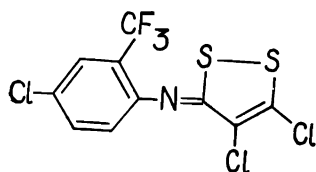
Wzór 15



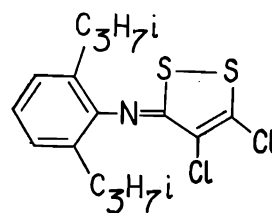
Wzór 16



Wzór 17



Wzór 18



Wzór 19

