

COF 9/16



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46918

Kl. 12 o, 16
Kl. internat., C 07 c

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

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania estrów kwasu fosforowego

Patent trwa od dnia 24 grudnia 1960 r.

Pierwszeństwo: 30 grudnia 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych estrów kwasu fosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym R^I i R^{II} oznaczają rodniki alkilowe o małym ciężarze cząsteczkowym, R^I różni się od R^{II} lub jest taki sam, X oznacza atom tlenu lub siarki, R^I oznacza wodór lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, a Y oznacza krótki prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodoru alifatycznego. Wszystkie związki objęte powyższym ogólnym wzorem 1 mają wybitną aktywność owadobójczą zarówno wobec pasożytów domowych (np. much) jak i wobec szkodników w rolnictwie (np. aphides). Wykazują również interesującą aktywność wobec moli w ich różnych stadiach rozwojowych oraz wobec ich jaj.

Związki te można stosować w różny sposób.

Na ogół lepiej rozcieńczać je stałymi, ciekłymi lub półstałymi nośnikami, dodając środki zwilżające, przylepiające, dyspergujące lub emulgujące.

Mogą być również rozprawdzane w powietrzu przez odymianie lub w postaci aerosoli. Do estrów fosforowych wytwarzanych sposobem według wynalazku można dodawać inne związki o aktywności owadobójczej (takie jak estry fosforowe, DDT i gammaheksan).

Związki o wzorze ogólnym 1 można wytwarzać przez reakcję związku metalu i kwasu dwualkilotio — lub dwualkilotwufosforowego, o wzorze ogólnym 2, w którym R^I , R^{II} i X mają wyżej podane znaczenie, a Me oznacza metal alkaliczny (np. sód lub potas) lub amon z alkilamidem monochlorowcowanego kwasu octowego, o wzorze 3, w którym R i Y mają wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza atom chloru, bromu lub jodu.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Giuseppe Losco, Giorgio Rossi, Gianantonio Micheli.

Te związki chlorowcowe można otrzymywać przez reakcję cyjanoalkilaminy z czynnikiem chlorowco - acetylującym (np. chlorkiem monochloroacetylenu lub bezwodnikiem monochlorooctowym).

Reakcję prowadzi się korzystnie w obecności rozpuszczalnika jednego lub obu reagentów. Odpowiednimi szczególnie do tego celu są np. niskocząsteczkowe ketony alifatyczne, które pozwalają na oddzielenie produktów ubocznych i ułatwiają wyosobnienie produktu końcowego. Reakcja zachodzi w temperaturze pokojowej, w niektórych przypadkach jest korzystnie ogrzewać w ciągu krótkiego czasu do temperatury 50—60°C.

Czasami korzystnie jest stosować więcej niż stechiometryczną ilość reagenta.

Haloidy metalu utworzony jako produkt uboczny można usuwać albo przez odsączenie albo (jeżeli produkt końcowy jest nierozpuszczalny w wodzie) przez dodanie wody w celu rozpuszczenia soli nieorganicznej i ewentualnego nadmiaru fosforanu metalu oraz jednoczesnego wytrącenia produktu końcowego.

Oddzielenie produktu końcowego można też osiągnąć innymi znanymi sposobami np. przez ekstrakcję rozpuszczalnikami, stężenie, krystalizację lub zastosowanie kolumny chromatograficznej.

Produkty o wzorze ogólnym 1 są oleistymi cieczami, lub w niektórych przypadkach, krystalicznymi produktami stałymi w znanych organicznych rozpuszczalnikach.

Niektóre z tych produktów, głównie monotio — pochodne, mają bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie, ułatwiającą zastosowanie w niektórych przypadkach. Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek bez ograniczania go.

Przykład I. 36 g dwuwodzianu 0, 0 - dwuetylodwutiofosforanu sodowego i 20 g N - cyjanometyloamidu kwasu monochlorooctowego miesza się w 80 ml acetonu. Następnie ogrzewa się mieszaninę reakcyjną do temperatury 50—60°C i utrzymuje w temperaturze pokojowej w ciągu 3 godzin, często mieszając, po czym większa część rozpuszczalnika odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość wlewa do 80 ml H₂O, ekstrahuje 50 ml chlorku metylenu, z kolei przemywa dwukrotnie wodą (40 ml). Suszy nad MgSO₄ i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany surowy produkt oczyszcza się, produkty uboczne usuwa przez ekstrakcję w sposób ciągły n - heksanem.

Przez utrzymywanie pozostałości pod próżnią aż do osiągnięcia stałego ciężaru, otrzymuje się 26,5 g produktu, w postaci przezroczystego oleju słomianego koloru, który zestala się w krótkim czasie w temperaturze pokojowej, tworząc kryształy o temperaturze topnienia 38—40°C (po krystalizacji w octanie etylu i eterze nadtowym), o wzorze 4.

N - wyliczony	=	11,02%
N - znaleziony	=	11,04—11,00%

Przykład II. 20 g N - cyjanometyloamidu kwasu monochlorooctowego (temperatura topnienia 89—89,5°C) dodaje się do roztworu 0, 0 - dwuetylodwutiofosforanu potasowego rozpuszczonego w 80 ml acetonu.

Reakcja jest lekko egzotermiczna i zachodzi szybko wytrącanie KCl. Po pozostawieniu w temperaturze pokojowej w ciągu 2 godzin mieszaninę reakcyjną wlewa się do 1/2 litra H₂O mieszając. Oddziela się olejowy produkt, który po krótkim czasie zestala się całkowicie. Związek ten po odsączeniu przez odsysanie i starannym przemyciu wodą daje biały proszek, o temperaturze topnienia 70—71°C. Otrzymany produkt rozpuszcza się podczas łagodnego ogrzewania w 70 ml octanu etylu. Przez dodanie 100 ml eteru naftowego produkt krystalizuje i otrzymuje się 31 g bezbarwnego krystalicznego produktu, o temperaturze topnienia 71,5—72°C, składającego się z N - cyjanometyloamidu kwasu 0, 0 - dwuetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 5.

N - wyliczony	=	9,92%
N - znaleziony	=	9,66—9,65%

Przykład III. 20,8 g 0, 0 - dwuetylomonoitiofosforanu potasowego i 13,2 g N - cyjanometyloamidu kwasu monochlorooctowego (temperatura topnienia 89—89,5°C) miesza się w 60 ml acetonu. Mieszaninę podgrzewa się lekko w celu ułatwienia rozpuszczenia reagentów, po czym pozostawia na 2 godziny. Następnie ogrzewa się do słabego wrzenia rozpuszczalnika pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut, oziębia i odsącza przez odsysanie w obecności czynnika pomocniczego (np. Celite'u). Przezroczysty przesącz odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem aż do osiągnięcia stałego ciężaru.

Pozostaje 28 g przezroczystego, koloru słomy oleju, składającego się z N - cyjanometyloamidu kwasu 0, 0 - dwuetylomonoitiofosforylooctowego o wzorze 6.

N - wyliczony	=	10,52%
N - znaleziony	=	9,91—9,88%

Przykład IV. 36,5 g dwuwodzianu krystalicznego 0,0 - dwumetylodwutiofosforanu sodowego i 19 g N - metylo - N - cyjanometyloamidu kwasu chlorooctowego (o temperaturze wrzenia przy 0,4—0,5 mm Hg = 135—140°C) miesza się z 60 ml acetonu, reakcja jest słabo egzotermiczna. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się na 15 godzin, po czym poddaje się zmniejszalnemu ciśnieniu w celu odparowania większej części rozpuszczalnika. Pozostałość wlewa się do wody, zadaje się chlorkiem metylenu i przemycza wodą.

Prowadząc operację jak opisano w przykładzie I otrzymuje się produkt składający się z N - metylo - N - cyjanometyloamidu kwasu 0,0 - dwumetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 7 w postaci oleistej cieczy.

N = wyliczony	=	10,44%
N — znaleziony	=	9,80 — 9,60%

Przykład V. 35 g 0,0 - dwuetylodwutiofosforanu i 19 g N - metylo - N - cyjanometyloamidu kwasu chlorooctowego (temperatura topnienia przy 0,4—0,5 mm Hg = 135—140°C) miesza się w 70 ml acetonu. Reakcja jest wysoce egzotermiczna. Mieszaninę pozostawia się na 15 godzin, po czym utworzony KCl odsadza się. Przesącz odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozcieńcza małą ilością chlorku metylu, po czym przemycza wodą. Roztwór organiczny po wysuszeniu odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostaje 35 g oleistej cieczy, która składa się z N - metylo - N - cyjanometyloamidu kwasu 0,0 - dwumetylodwutiofosforylooctowego odpowiadającego wzorowi 8.

Przykład VI. 27,2 g 0,0 - dwumetylomonoetiofosforanu potasu i 19 g N - metylo - N - cyjanometyloamidu kwasu chlorooctowego miesza się w 70 ml acetonu. Mieszaninę ogrzewa się lekko i pozostawia na 15 godzin.

Po odsączeniu w obecności pomocniczej substancji (np. Celite'u) przezroczysty przesącz stęży się pod zmniejszonym ciśnieniem aż do osiągnięcia stałego ciężaru. Pozostaje 39 g zabarwionego na kolor słomy oleju, składającego się z N - cyjanometylo - N - metyloamidu kwasu 0,0 - dwumetylomonoetiofosforylooctowego, o wzorze 9.

Przykład VII. 52 g krystalicznego dwuwodzianu 0,0 - dwumetylodwutiofosforanu sodowego i 32,1 g surowego N - etylo - N - cyjanometyloamidu kwasu chlorooctowego reaguje w temperaturze pokojowej w 100 ml acetonu. Po

3 dniach rozpuszczalnik odparowuje się, a pozostałość wlewa do 150 ml wody, po czym ekstrahuje 75 ml CH_2Cl_2 i przemycza wodą. Po wysuszeniu i odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się 38 g ciekłego oleju, koloru słomy, którego ilość po oczyszczeniu przez przemycanie n - heksanem w sposób ciągły zmniejsza się do 28,5 g. Produkt ten składa się z N - cyjanometylo - N - etyloamidu kwasu 0,0 - dwumetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 10.

N wyliczony	=	9,92%
N znaleziony	=	9,53 — 9,48%

Przykład VIII. 24,6 g 0,0 - dwuetylodwutiofosforanu potasowego i 16 g surowego nieprzestylowanego N - etylo - N - cyjanometyloamidu kwasu chlorooctowego miesza się z 60 ml acetonu. Reakcja zachodzi z umiarkowanym wydzielaniem ciepła. Mieszaninę po pozostawieniu w ciągu 2 godzin odsadza się przez odessanie od KCl i odparowuje się większą część acetonu pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość wlewa się do wody. Fazę organiczną, po rozcieńczeniu małą ilością chlorku metylenu przemycza się znowu wodą. Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 29 g N - etylo - N - cyjanometyloamidu kwasu 0,0 - dwuetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 11 w postaci przezroczystego żółtego oleju.

N wyliczony	=	9,02%
N znaleziony	=	8,65 — 8,69%

Przykład IX. 20,8 g 0,0 - dwuetylomonoetiofosforanu potasowego i 16 g surowego N - etylo - N - cyjanometyloamidu kwasu chlorooctowego reagują w 60 ml acetonu. Ogrzaną lekko mieszaninę pozostawia się na 1 godzinę, po czym ogrzewa do łagodnego wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1/2 godziny. W celu oddzielenia KCl mieszaninę sączy się w obecności pomocniczej substancji (np. Celite'u) i stęży pod zmniejszonym ciśnieniem aż do stałego ciężaru. Otrzymuje się 29 g N - etylo - N - cyjanometyloamidu kwasu 0,0 - dwuetylomonoetiofosforylooctowego w postaci jasno żółtego oleju o wzorze 12.

Przykład X. 24 g N - metylo - N - beta - cyjanometyloamidu chlorooctowego (temperatura wrzenia przy 0,2 mm Hg = 147°C) dodaje się do 75 ml wodnego roztworu 0,0 - dwumetylodwutiofosforanu sodowego (stężenie 2,5 mola/litr) podczas mechanicznego mieszania mieszaniny. Temperatura podnosi się samorzutnie do około 45°C. Po mieszanii w ciągu 24 godzin miesza-

ninę reakcyjną ekstrahuje się 100 ml CH_2Cl_2 . Wyciąg organiczny przemywa się dwukrotnie całą ilością 80 ml wody, suszy i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszcza się przemywaniem w sposób ciągły n-heksanem.

Po traktowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 26,7 g N-metylo-N-beta-cyanoetyloamidu kwasu 0,0 - dwumetylodwutiofosforylooctowego w postaci ciekłego oleju o wzorze 13.

N — wyliczony	=	9,92%
N — znaleziony	=	9,93 — 9,29%

Przykład XI. 37 g 0,0 - dwuetylodwutiofosforanu potasowego i 24 g N-metylo-N-beta-cyjanometyloamidu kwasu chlorooctowego (temperatura wrzenia przy 0,2 mm Hg = 147°C) reagują w 75 ml acetonu. Reakcja jest tak egzotermiczna, że mieszanina ogrzewa się do temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Po pozostawieniu w ciągu 24 godzin, większość acetonu odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość wlewa do 100 ml wody i ekstrahuje 60 ml CH_2Cl_2 . Fazę organiczną przemywa się dwukrotnie 50 ml wody. Po osuszeniu i odparowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 40,5 g N-metylo-N-beta-cyanoetyloamidu kwasu 0,0 - dwuetylodwutiofosforylooctowego, w postaci bezbarwnego przezroczystego oleju o wzorze 14.

P — wyliczony	=	9,99%
P — znaleziony	=	9,35 — 9,32%

Przykład XII. 21 g 0,0 - dwuetylomonotiofosforanu potasowego i 16 g N-metylo-N-beta-cyanoetyloamidu kwasu chlorooctowego (temperatura topnienia przy 0,2 mm Hg = 147°C) reagują w 60 ml acetonu.

Po łagodnym ogrzaniu mieszaninę pozostawia się na 15 godzin, po czym mieszaninę sączy się przez odsysanie w obecności substancji pomocniczej (np. Celite'u) i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się jako pozostałość 29,5 g N-metylo-N-beta-cyanoetyloamidu kwasu 0,0 - dwumetylomonotiofosforylooctowego w postaci przezroczystej cieczy, o wzorze 15.

Przykład XIII. 48 g krystalicznego dwuwodzianu 0,0 - dwumetylodwutiofosforanu sodowego i 32 g N-alfa-cyanoizopropiuloamidu kwasu monochlorooctowego (temperatura topnienia 87—88°C) reagują w 80 ml acetonu. Po ogrzewaniu na początku do temperatury 40—50°C. Po 3 godzinach większość acetonu odparowuje

się pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość wlewa się do 100 ml wody, skąd ekstrahuje się ją znowu 80 ml CH_2Cl_2 , po czym przemywa dwukrotnie 50 ml H_2O , suszy i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość składa się z bezbarwnego, przezroczystego oleju, który oczyszcza się przez przemywanie w sposób ciągły n-heptanem. Pozostałość po odparowaniu w próżni składa się z 32 g częściowo wykrystalizowanego produktu, o temperaturze topnienia 45—50°C, z której można otrzymać pożądaną N-(alfa-cyano)-izopropiuloamid kwasu 0,0 - dwumetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 16. Czysty produkt ma temperaturę topnienia 57—59°C (z octanu etylu i eteru naftowego).

N — wyliczony	=	9,92%
N — znaleziony	=	9,89 — 9,70%

Przykład XIV. 31 g 0,0 - dwumetylodwutiofosforanu potasowego i 20 g N-(alfa-cyano)-izopropiuloamidu chlorooctowego (temperatura topnienia 86—88°C) reaguje w 80 ml acetonu. Po początkowym ogrzaniu do temperatury około 50°C mieszaninę pozostawia się na 1/2 godziny w temperaturze pokojowej.

Mieszaninę reakcyjną wlewa się do 500 ml wody lodowatej i wydzielony krystaliczny produkt odsąca się i starannie przemywa wodą. Otrzymuje się 29 g N-(alfa-cyano)-izopropiuloamidu kwasu 0,0 - dwuetylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 17 w postaci białego krystalicznego produktu, o temperaturze topnienia 83—83,5°C (z octanu etylu i eteru naftowego)

N — wyliczony	=	9,02%
N — znaleziony	=	9,00 — 8,98%

Przykład XV. 20 g 0,0 - dwuetylomonotiofosforanu potasowego i 16 g N-(alfa-cyano)-izopropiuloamidu chlorooctowego reaguje w 60 ml acetonu. Po ogrzaniu na początku do temperatury około 50°C, mieszaninę pozostawia się na 15 godzin, przy czym przesącza ją przez odsysanie w obecności substancji pomocniczej (np. Celite'u). Przezroczysty przesącz odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem aż do osiągnięcia stałego ciężaru. Otrzymuje się 29 g N-(alfa-cyano)-izopropiuloamidu kwasu 0,0 - dwuetylomonotiofosforylooctowego, o wzorze 18 w postaci żółtej przezroczystej.

N — wyliczony	=	9,52%
N — znaleziony	=	9,13 — 9,12%

Przykład XVI. 34,6 g 0-metylo-0-etylo-dwutiofosforanu potasowego i 19,9 g N-cyja-

nometyloamidu kwasu monochlorooctowego miesza się w 120 ml acetonu; otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 minut i pozostawia na 15 godzin. Po tym okresie czasu wytrącony KCl oddziela się przez odsączenie i większość rozpuszczalnika odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość wlewa się do 150 ml wody, ekstrahuje 60 ml chlorku metylenu i przemycywa dwukrotnie wodą (50 ml za każdym razem). Po osuszeniu nad CaCl_2 i odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się jako pozostałość 32 g lekko opalizującego, bezbarwnego oleju, który została się po krótkim czasie w postaci podobnego do wosku produktu.

Produkt przekrystalizowany z rozcieńczonego metanolu, topnieje w temperaturze $54-58^\circ\text{C}$, składa się zasadniczo z N-cyano-metyloamidu kwasu 0-metylo-0-etylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 19.

P — wyliczony = 11,55%
P — znaleziony = 11,12—11,07%

Przykład XVII. 34,6 g 0-metylo-0-etylodwutiofosforanu potasowego i 12,4 g N-etylo-N-cyano-metyloamidu kwasu monochlorooctowego miesza się w 120 ml acetonu; reakcja jest lekko egzotermiczna.

Prowadząc operacje zasadniczo jak opisano w przykładzie XVI, otrzymano 30 g jasno-żółtego oleju ($D_4^{20} = 1,200$; $n_D^{20} = 1,5262$), składającego się zasadniczo z N-etylo-N-cyano-metyloamidu kwasu 0-metylo-0-etylodwutiofosforylooctowego, o wzorze 20.

P — wyliczony = 10,46%
P — znaleziony = 10,72—10,69%

Przykład XVIII. 34,6 g 0-metylo-0-etylodwutiofosforanu potasowego i 24 g N-metylo-N-beta-cyanoetyloamidu kwasu monochlorooctowego miesza się w 150 ml acetonu. Reakcja jest słabo egzotermiczna. Prowadząc operacje zasadniczo jak opisano w przykładzie XVI, otrzymuje się 41,5 g bezbarwnego oleju,

$D_4^{20} = 1,248$ i $n_D^{20} = 1,5353$. Olej ten składa się zasadniczo z N-metylo-N-beta-cyanoetyloamidu kwasu 0-metylo-0-etylodwutiofosforylooctowego o wzorze 19.

P — wyliczony = 9,46%
P — znaleziony = 8,84—8,75%

Przykład XIX. 23,1 g 0-metylo-0-etylodwutiofosforanu potasowego i 16 g N-alfa-cyano-izopropylamidu kwasu monochloroo-

octowego miesza się w 100 ml acetonu. Prowadząc operacje zasadniczo jak opisano w przykładzie XVI otrzymuje się 25 g oleju o $D_4^{20} = 1,223$ i $n_D^{20} = 1,5233$. Olej ten składa się głównie z N-(alfa-cyano)-izopropylamidu kwasu 0-metylo-0-etylodwutiofosforylooctowego o wzorze 22.

P — wyliczony = 10,46%
P — znaleziony = 10,51—10,47%

Specyficzną aktywność związków otrzymanych w przykładach I—XIX wyjaśniają następujące przykłady:

Przykład XX. Aktywność wobec much domowych przy miejscowym stosowaniu.

Dawki acetonowych roztworów aktywnych produktów niezbędne do otrzymania stopnia 50% śmierci 5-cio dniowych samic much przy stosowaniu lokalnym za pomocą mikrostrzykawki w przeprowadzonych próbach, są następujące:

Produkt otrzymany w przykładzie	LD 50% / muchy
I	0,08
II	0,26
III	0,21
IV	0,068
V	0,205
VI	0,1
VIII	0,48
IX	0,85
X	3,5
XI	2,1
XIII	3,0
XIV	4,2

Aktywność wobec *Aphis fabae*:

Odpowiednie stężenia niezbędne do otrzymania stopnia 95% śmierci w badaniu roślin zakażonych partogenetycznymi bezskrzydłymi samicami *Aphis fabae*, hodowanymi w sztucznym świetle i traktowanymi w standaryzowanych warunkach wodnymi zawiesinami substancji czynnych, są następujące:

Produkt otrzymany w przykładzie	stężenie części na milion
I	5
II	7,2
III	5,6
IV	4,3
V	2,2
VI	3,6
VII	19
VIII	3,4

IX	4,5
X	4,8
XI	4,7
XII	8
XIII	6
XIV	3,6
XV	1,4

Aktywność wobec *Tetranychus telarius* przez zetknięcie: odpowiednie stężenia niezbędne do otrzymania stopnia 95% śmierci populacji *T. telarius* mieszanej z molami w różnych stadiach rozwojowych wyhodowanej na fasoli, przy sztucznym świetle w standaryzowanych warunkach, za pomocą wodnych zawiesin substancji czynnych, są następujące:

Produkt otrzymany w przykładzie	stężenie części na milion
I	8
II	10
III	6,6
IV	3,8
V	3,7
VI	5
VII	120
VIII	3,2
IX	5,6
X	9
XI	7,5
XII	13
XIII	1,3
XIV	0,65
XV	0,85

Aktywność wobec *Aphis fabae* na drodze układu korzeniowego. Odpowiednie dawki niezbędne do osiągnięcia stopnia 95% śmierci partogenetycznych samic *A. fabae* hodowanych w sztucznym świetle, na roślinach dużej fasoli, mających układ korzeniowy zanurzony w wodnej zawieszynie substancji czynnej, przy eliminowaniu za pomocą odpowiednich środków ewentualnego działania ogólnoustrojowego, są następujące:

Produkt otrzymany w przykładzie	stężenie części na milion
I	0,47
II	0,45
III	0,3
IV	0,4
V	0,4
VI	0,3
VIII	0,6
XI	0,2
XIII	0,56
XIV	0,4

Aktywność wobec jaj *Tetranychus telarius*:

Odpowiednie stężenia, niezbędne do osiągnięcia w 50%-ach nie otwierania jaj *Tetranychus telarius*, złożonych na roślinach fasoli, przy traktowaniu ich w standaryzowanych warunkach, wodnymi zawiesinami substancji czynnych są następujące:

Produkt otrzymany w przykładzie	Stężenie części na milion
XIV	44
XV	64

Dla związków, w których R^I jest różne od R^{II} przeprowadzono następujące próby aktywności:

Aktywność wobec much domowych przy stosowaniu lokalnym.

W testach stosowania lokalnego za pomocą mikrostrzykawki roztworu acetonowego substancji czynnej na domowych muchach 5-cio dniowych, średni procent śmiertelności otrzymany w 20-ej godzinie podaje tablica 1.

Tablica 1

Produkt	Dawka γ/mucha	Procent śmiertel- ności w 20-ej g.	LD 50 γ/mucha
N - cyjanometyloamid	0,200	97	
kwasu 0 - metylo - 0 - ety-	0,150	76	
lodwutiofosforylo-	0,112	46	0,112
octowego	0,084	24	
N - etylo - N - cyjanome-	1,77	100	
tyloamid kwasu 0-metylo-	1,33	77	
0 - etylodwutiofosforylo-	1,00	48	
octowego	0,75	23	1,1
	0,56	6	
N - metylo - N - beta-	3,00	100	
cyjanoetyloamid kwasu	2,25	89	
0 - metylo - 0 - etylodwu-	1,68	73	1,25
tiofosforylooctowego	1,26	54	
N - (alfa - cyjano) - izo-	4,00	100	
propyloamid kwasu 0-me-	3,00	96	
tylo - 0 - etylodwutiofosfo-	2,25	86	
rylooctowego	1,68	68	1,3
	1,26	49	

Aktywność wobec *Aphis fabae*:

Traktując przez zanurzenie populację partogenetycznych, bezskrzydłych samic *Aphis fabae* hodowanych na roślinach dużej fasoli w standartowych warunkach, wodną zawiesiną badanych związków, otrzymano po 24 godzinach średni procent śmiertelności podany na tablicy 2.

Tablica 2

Produkt	Dawka części na milion substancji czynnej	Procent śmiertel- ności w 20 godzinie	LD 95 części na milion substancji czynnej
N - cyjanometyloamid	10,00	100	
kwasu 0 - metylo - 0 - ety- lodwutiofosforylo-	5,00	98	
octowego	2,50	67	4,1
	1,25	32	
	0,62	2	
N - etylo - N - cyjanome- tyloamid kwasu 0-metylo-0-	10,00	100	
etylodwutiofosforylo-	5,00	81	
octowego	2,50	32	7,6
	1,25	4	
N - metylo - N - beta- cyjanoetyloamid kwasu	10,00	100	
0 - metylo - 0 - etylodwu- tiofosforylooctowego	5,00	98	
	2,50	75	4,3
	1,25	40	
	0,62	18	
N - (alfa - cyjano) - izo- propyloamid kwasu 0-me-	5,00	100	
tylo - 0 - etylodwutiofos-	2,50	97	
forylooctowego	1,25	80	2,2
	0,62	40	

Aktywność wobec *Tetranychus telarius*:

Traktując przez zanurzenie mieszaną popula-
cję dorosłych moli wychodowanych na roślin-
nach fasoli w standartowych warunkach wod-
ną zawiesinę badanych substancji, otrzymano
po 24 godzinach średni procent śmiertelności
przedstawiony na tablicy 3.

Tablica 3

Produkty	Dawka części na milion substancji czynnej	Procent śmiertel- ności w 20-ej godz.	LD 95 części na milion substancji czynnej
N - cyjanometyloamid	10,00	100	
kwasu 0 - metylo - 0 - ety- lodwutiofosforylooctowego	5,00	98	
	2,50	80	4
	1,25	12	
N - etylo - N - cyjanome- tyloamid kwasu 0 - mety- lo - 0 - etylodwutiofosfo- rylooctowego	10,00	100	
	5,00	98	
	2,50	71	4,1
	1,25	15	
N - metylo - N - beta- cyjanoetyloamid kwasu	1,25	100	
0 - metylo - 0 - etylodwu- tiofosforylooctowego	0,62	92	
	0,31	59	0,7
	0,16	15	
	0,08	0	
N - (alfa - cyjano) - izo- propyloamid kwasu 0-me-	2,00	100	
tylo - 0 - etylodwutiofos-	1,00	95	
forylooctowego	0,50	64	1
	0,25	13	

Traktowanie jaj moli dało średni procent
śmiertelności podany na tablicy 4.

Tablica 4

Produkty	Dawka części na milion substancji czynnej	Procent śmiertel- ności jaj na 6-ty dzień	LD 50 części na milion substancji czynnej
N - cyjanometyloamid	1000	79	770
kwasu 0 - metylo - 0 - ety- lodwutiofosforylooctowego	500	9	
N - etylo - N - cyjanome- tyloamid kwasu 0 - mety- lo - 0 - etylodwutiofosfo- rylooctowego	1000	26	
	500	6	1000
N - metylo - N - beta- cyjanometyloamid kwasu	1000	71	
0 - metylo - 0 - etylodwu- tiofosforylooctowego	100	11	500
N - (alfa - cyjano) - izo- propyloamid kwasu 0-me-	200	99	
tylo - 0 - etylodwutiofos-	100	90	
forylooctowego	50	53	46
	25	19	

Ogólnoustrojowa aktywność przez absorpcję
korzeniową:

Część znajdującą się poniżej powierzchni zie-
mi młodych roślin fasoli zakażonych przez
Aphis fabae wprowadza się do zabarwionych
naczyni szklanych zawierających wodne zawie-
siny badanego produktu. Naczynia trzyma się
w warunkach pokojowych, korzystnych dla
owadów w ciągu 7 dni śledząc każdego dnia
śmiertelność *Aphis fabae*, żyjących na części
górnej roślin, znajdującą się nad ziemią i prze-
prowadza się definitywne zestawienie obserwa-
cji w 7-mym dniu (patrz tablica 5).

Tablica 5

Produkty	Dawka części na milion substancji czynnej	Procent śmiertel- ności w 7-gm dniu	LD 95 części na milion substancji czynnej
N - cyjanometyloamid	0,250	100	
kwasu 0 - metylo - 0 - ety- lodwutiofosforylooctowego	0,125	72	0,2
	0,062	12	
N - etylo - N - cyjanome- tyloamid kwasu 0 - mety- lo - 0 - etylodwutiofosfo- rylooctowego	2,00	100	
	1,00	95	
	0,50	51	1
	0,25	10	
N - metylo - N - beta- cyjanometyloamid kwasu	0,250	100	
0 - metylo - 0 - etylodwu- tiofosforylooctowego	0,125	77	
	0,062	30	0,21
	0,031	4	

Produkty	Dawka części na milion substancji czynnej	Procent śmiertelności w 7-gm dniu	LD 95 części na milion substancji czynnej
N - (alfa - cyjano) - izo-propyloamid kwasu 0 - me-tylo - 0 - etylodwutiofos-forylooctowego	1,000 0,500 0,250 0,125 0,062	100 99 91 60 16	0,3

Zastrzeżenia patentowe

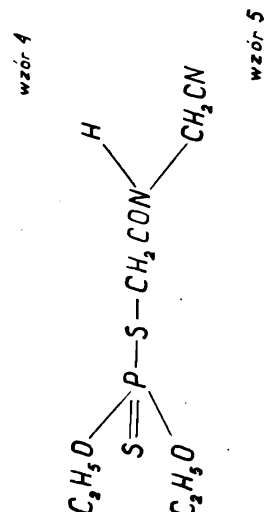
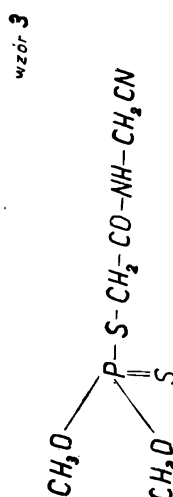
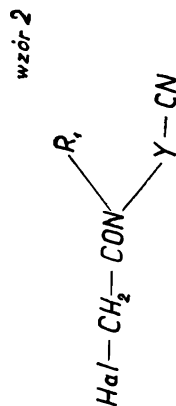
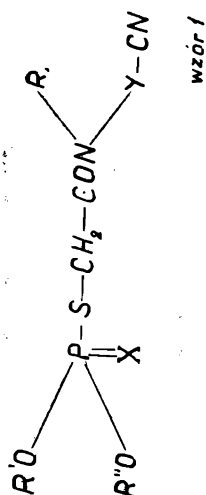
1. Sposób wytwarzania estrów kwasu fosforowego o wzorze ogólnym I, w którym R^I i R^{II} oznaczają rodniki alkilowe, o niskim ciężarze cząsteczkowym, przy czym R^I jest taki sam lub różny od R^{II} , R_1 oznacza wodór, lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, Y oznacza krótki, prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodoru alifatycznego, X oznacza siarkę lub tlen, znamienny tym, że związek metalu z kwasem dwualkilotio — lub dwualkilodwutiofosforowym, o wzorze 2, w którym R i X mają wyżej podane

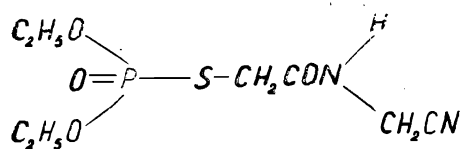
znaczenie, a Me oznacza metal alkaliczny lub amon, wprowadza się w reakcję z alkilamidem monchlorowocwanego kwasu octowego, o wzorze ogólnym (3), w którym R_1 i Y mają wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza chlorowiec.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces prowadzi się w obecności rozpuszczalnika co najmniej jednego z reagentów.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się niskocząsteczkowy alifatyczny keton.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że prowadzi się go w temperaturze 10—100°C korzystnie w granicach temperatury pokojowej i 60°C.

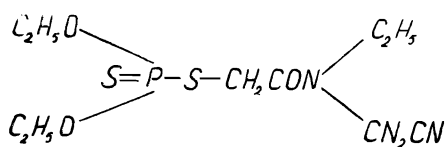
Montecatini Società Generale
per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kaniński
rzecznik patentowy

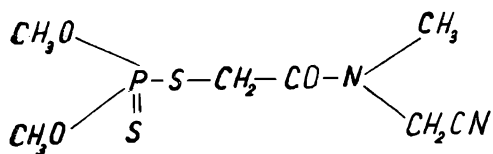




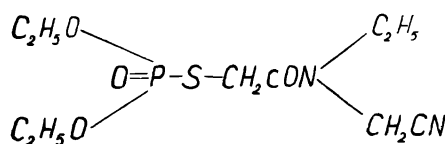
wzór 6



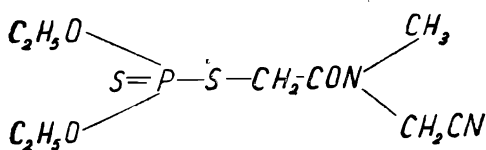
wzór 11



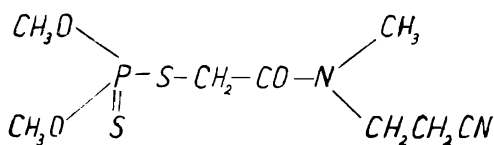
wzór 7



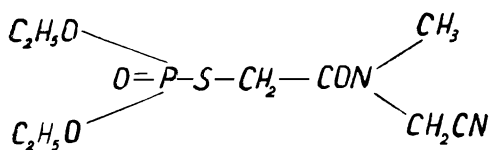
wzór 12



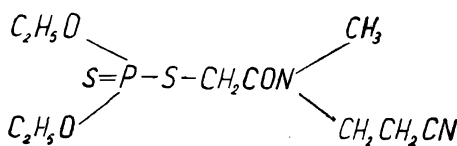
wzór 8



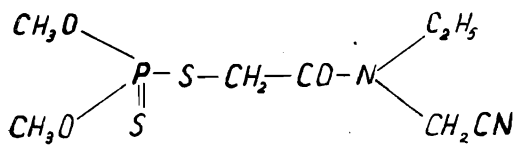
wzór 13



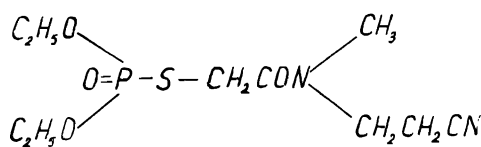
wzór 9



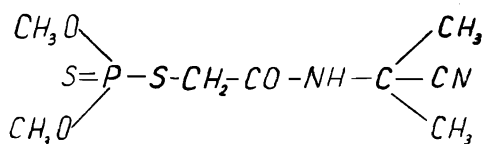
wzór 14



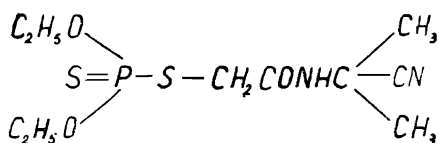
wzór 10



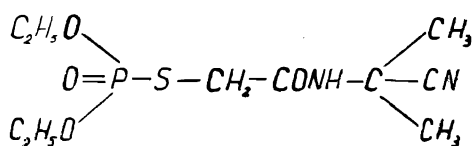
wzór 15



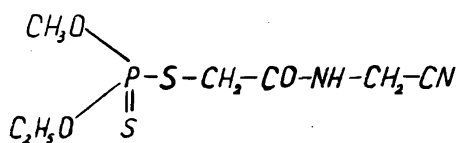
wzór 16



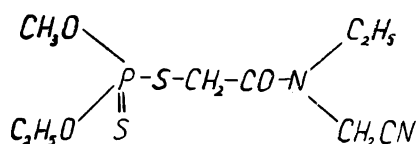
wzór 17



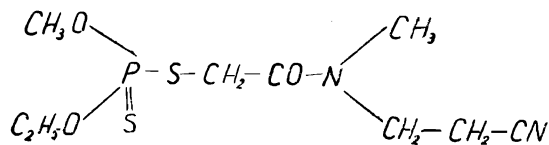
wzór 18



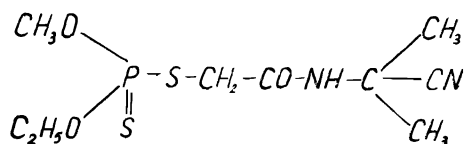
wzór 19



wzór 20



wzór 21



wzór 22