



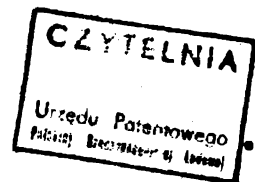
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 12 27 (P. 257173)

Pierwszeństwo: 84 12 27 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 87 06 15

Opis patentowy opublikowano: 90 03 05



Int. Cl⁴ C07F 9/65

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.,
Osaka (Japonia)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych imidazolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych imidazolu, stosowanych zwłaszcza jako składniki czynne środków owadobójczych, roztoczobójczych, nicieniobójczych lub szkodnikobójczych, zwłaszcza środków bójczych wobec szkodników egzystujących w glebie. Wynalazek dotyczy w szczególności sposobu wytwarzania pochodnych imidazolu zawierających pierścień podstawiony 2-ketoimidazolidynowy, podstawiony 2-tioketoimidazolidynowy, podstawiony 2,4-diketoimidazolidynowy lub podstawiony 4-keto-2-tioketoimidazolidynowy z przyłączonym do atomu azotu w położeniu 1 ugrupowaniem fosforowym o właściwościach owadobójczych, roztoczobójczych, nicieniobójczych i szkodnikobójczych wobec szkodników egzystujących w glebie.

Znane są imidazolidyno-2-tiono-N-fosforoamidy ujawnione w szwajcarskim opisie patentowym nr 439 306, w których atom fosforu przyłączony jest do niższej grupy alkoksy lub niższej grupy alkiloamino.

Nowe pochodne imidazolu przedstawione są wzorem 1, w którym X_1 oznacza atom wodoru, niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkenylową, grupę fenyłową lub niższą grupę alkilową ewentualnie podstawione atomem chlorowca, niższą grupą alkoksylową, niższą grupą alkilotio lub grupą fenyłową, X_2 oznacza atom wodoru albo niższą grupę alkilową, X_3 oznacza atom wodoru, niższą grupę alkilową, niższą grupę alkoksylową, niższą gru-

2

pę alkenylową, grupę benzyłową lub niższą grupę cykloalkilową, Y_1 oznacza atom tlenu lub atom siarki, a każdy Y_2 i Y_3 oznacza atom tlenu, Z oznacza grupę karbonyłową lub grupę metylenową a każdy R_1 i R_2 oznacza niższą grupę alkilową.

Sposób wytwarzania związków o wzorze 1, według wynalazku polega na tym, że pochodną imidazolinową o wzorze 2, w którym X_1 , X_2 , X_3 , Y_1 i Z mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z pochodną S-alkilofosforochlorowcotiolanu o wzorze 3, w którym Hal oznacza atom chlorowca, a Y_2 , Y_3 , R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, w obecności akceptora kwasu. Nowe związki stosuje się jako składniki czynne środków owadobójczych, roztoczobójczych, nicieniobójczych lub szkodnikobójczych, zawierających aktywną ilość tych związków w mieszaninie oraz ewentualnie nośnik i używa się je do zwalczania owadów, roztoczy, nicieni lub szkodników w skutecznej owadobójczo, roztoczobójczo lub szkodnikobójczo ilości w miejscu, które powinny być chronione przed owadami, roztoczami, nicieniami i szkodnikami.

We wzorze 1 niższa grupa alkilowa lub niższa reszta alkilowa niższej grupy alkoksylowej albo niższa reszta alkilowa niższej grupy alkilotio oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, taką jak metylową, etylową, propylową, butylową, pentylową lub heksylową. Niższa grupa alkenylowa oznacza grupę alkenylową o 2—6 atomach węgla taką jak etynolową, propenylową, butenylową,

pentenyłowa lub heksenyłowa. Niższa grupa cykloalkilowa oznacza grupę cykloalkilową o 3 — 6 atomach węgla, taką jak cyklopropylowa, cyklobutylowa, cyklopentylowa lub cykloheksylowa. Atom chlorowca oznacza atom fluoru, chloru, bromu lub jodu.

Podstawnik X_1 oznacza korzystnie atom wodoru, niższą grupę alkilową lub niższą grupę alkoksyłową, a X_2 oznacza korzystnie atom wodoru, niższą grupę alkilową lub niższą grupę alkoksyłową. Podstawnik Y_1 oznacza korzystnie atom tlenu, Z oznacza korzystnie grupę karbonyłową. W przypadku podstawników R_1 i R_2 korzystne są związki, w których R_1 oznacza grupę metylową lub etylową, natomiast R_2 oznacza grupę n-propylową, izopropylową, n-butyłową i II-rzęd.butylową, izobutyłową lub III-rzęd.butylową. Najkorzystniej R_1 oznacza grupę etylową, natomiast R_2 oznacza grupę n-propylową lub II-rzęd.-butylową.

Związki o wzorze 1 wytwarza się na drodze reakcji przedstawionych na schemacie 1. We wzorach związków występujących na tych schematach Hal oznacza atom chlorowca, a X_1 , X_2 , X_3 , Y_1 , Y_2 , Y_3 , Z , R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie. Reakcje prowadzi się zazwyczaj w temperaturze od —100 do 50°C, korzystnie od —80°C do temperatury pokojowej (30°C).

Reakcję prowadzi się w obecności akceptora kwasu. Jako akceptor kwasu stosuje się organiczne związki litu, takie jak n-butylołit, III-rzęd.bu-

puszczalniku. Jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodory, takie jak benzen, toluen, ksylen lub chlorobenzen albo alifatyczne węglowodory cykliczne lub niecykliczne, takie jak heksan lub cykloheksan; eter, takie jak eter dietylowy, eter metylo-etylowy, dioksan lub tetrahydrofuran; nityle, takie jak acetonitryl, propionitryl lub akrylonitryl; aprotyczne rozpuszczalniki polarne, takie jak dimetyloformamid, dimetylosulfotlenek, sulfolan lub heksametylofosfortriamid.

Związki wyjściowe o wzorze 2 można przedstawić za pomocą wzorów 2a, 2b, 2c, 2d i można je wytworzyć na drodze reakcji przedstawionych na schematach 2—5.

We wzorach związków występujących na tych schematach Hal , X_1 , X_2 i X_3 mają wyżej podane znaczenie, a Z oznacza grupę metylenową.

Warunki reakcji wytwarzania związków wyjściowych, takie jak temperatura, czas, rozpuszczalnik, itp. dobiera się analogicznie do warunków przeprowadzania znanych tego typu reakcji.

Typowe przykłady związków wyjściowych wytworzonych sposobami przedstawionymi na schematach 2—5 przedstawiono w tabeli 1.

Poniższe przykłady ilustrują przedmiot wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład. I. Wytwarzanie S-II-rzęd.-butylo-O-etylo-/3-metoksy-2,4-diketo-1-imidazolidynylo/fosfonotiolanu (1). Roztwór wodny wytworzony

Tabela 1
Związki o wzorze 2

X_1	X_2	X_3	Y_1	Z	Właściwości fizyczne (temperatura topnienia)
H	H	wzór 4	O	CO	119—124°C
H	H	$CH_2=CH-CH_2-$	O	CO	66—68°C
H	H	CH_3O	O	CO	98—107°C
H	wzór 5	CH_3	O	CO	156—159°C
H	H	H	S	CH_2	197—198°C
CH_3	CH_3	H	O	CO	170—171°C
CH_3	CH_3	H	S	CO	138—140°C
CH_3SCH_2	H	H	O	CO	—
CH_3	C_2H_5	H	O	CO	145—146°C
CF_3H	H	H	O	CO	—
CH_3OCH_2	H	H	O	CO	100—101°C
CH_3	H	CH_3	S	CO	138—140°C
H	H	izo- C_3H_7	O	CO	87—89°C
C_2H_5	H	CH_3	O	CO	100,5—101°C
CH_3	CH_3	C_2H_5	O	CO	97—98°C
CH_3	H	CH_3	O	CO	111—112°C
H	H	CH_3	S	CO	160—163°C
$ClCH_2CH_2CH_2-$	H	CH_3	O	CO	92—94°C

tylołit lub fenylolil; nieorganiczne zasady, takie jak wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, wodorek sodu lub wodorek potasu albo zasady organiczne, takie jak trietyloamina lub pirydyna. Ponadto, korzystnie reakcję prowadzi się w roz-

65 przez rozpuszczenie 3,34 g chlorowodoru eteru hydroksyloaminometylowego w 20 ml wody chłodzi się lodem. Podczas mieszania wodny roztwór wytworzony przez rozpuszczenie 2,24 g wodorotlenku potasu w 20 ml wody wkrapla się stopniowo

do wyżej wytworzonego roztworu. Po wkropleniu mieszaninę reakcyjną doprowadza się do temperatury pokojowej i kontynuuje mieszanie w czasie 1 h. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się powtórnie lodem i dodaje stopniowo 2,58 g izocyjanianooctanu etylu. Mieszaninę reakcyjną doprowadza się do temperatury pokojowej i roztwór miesza się w temperaturze 40–50°C, w ciągu dalszej 0,5 h. Następnie roztwór reakcyjny chłodzi się lodem i dodaje 10 ml 6N kwasu solnego. Mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w czasie 3 h, po czym chłodzi lodem w celu wytrącenia kryształów. Kryształy zbiera się przez sączenie. Otrzymuje się 1,8 g 3-metoksy-2,4-diketoimidazolidyny o temperaturze topnienia 98–107°C.

(2) Roztwór wytworzony przez zawieszenie 0,6 g 60% wodorku sodu (dyspersja w oleju mineralnym) w 10 ml tetrahydrofuranu chłodzi się lodem i podczas mieszania stopniowo do roztworu dodaje się 1,3 g 3-metoksy-2,4-diketoimidazolidyny w postaci stałej. Następnie roztwór reakcyjny pozostawia się do osiągnięcia temperatury pokojowej, po czym miesza 2 h i powtórnie chłodzi lodem. Do tego roztworu dodaje się roztwór wytworzony przez rozpuszczenie 2,6 g S-Iirzęd.-butylo-O-etylofosforochlorotiolanu w 5 ml tetrahydrofuranu i mieszaninę miesza się przez noc w temperaturze pokojowej do zakończenia reakcji.

Po zakończeniu reakcji do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 20 ml tetrahydrofuranu i nierozpuszczalną substancję oddziela się przez sączenie. Przesącz zateża się pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie pozostałość oczyszcza się chromatografią kolumnową na żelu krzemionkowym. Otrzymuje się 0,42 g S-Iirzęd.-butylo/O-etylo/3-metoksy-2,4-diketo-1-imidazolidyny/fosfonotiolanu o wskaźniku refrakcji 1,5050 w temperaturze 20,8°C.

Przykład II. Wytwarzanie S-Iirzęd.-butylo-O-etylo/5-Iirzęd.-butylo-3-metylo-2,4-diketo-1-imidazolidyny/fosfonotiolanu.

Roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 2 g 5-Iirzęd.-butylo-3-metylo-2,4-diketoimidazolidyny w 20 ml tetrahydrofuranu chłodzi się lodem i dodaje stopniowo 0,5 g mieszaniny 60% wodorku sodu (dyspersja w oleju mineralnym), przy czym układ reakcyjny utrzymuje się w temperaturze 0–5°C. Po dodaniu roztwór reakcyjny doprowadza się do temperatury pokojowej, po czym miesza w czasie 20 min. i powtórnie chłodzi lodem. Następnie podczas utrzymywania układu reakcyjnego w temperaturze 0–5°C wkrapla się stopniowo roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 2,9 g S-Iirzęd.-butylo-O-etylofosforochlorotiolanu w 5 ml tetrahydrofuranu. Po wkropleniu roztwór reakcyjny doprowadza się do temperatury pokojowej i miesza w czasie 2 h do zakończenia reakcji.

Po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną wlewa się do roztworu wodnego nasyconego chlorem sodu i ekstrahuje octanem etylu. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem sodu i rozpuszczalnik odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszcza się chromatografią kolumnową na żelu krzemionkowym. Otrzymuje

się 1,11 g S-Iirzęd.-O-etylo/5-Iirzęd.-butylo-3-metylo-2,4-diketo-1-imidazolidyny/fosfonotiolanu o wskaźniku refrakcji 1,4945 w temperaturze 21,7°C oraz 760 mg diastereomeru o wzorze 7, w którym X oznacza Sec-Bu (związek 19 i 20 z tablicy 2) o wskaźniku refrakcji 1,4968 w temperaturze 21,6°C.

Przykład III. Wytwarzanie O-etylo-S-n-propylo-3-metylo-2-keto-1-imidazolidyny/fosfonotiolanu

W 15 ml tetrahydrofuranu rozpuszcza się 520 mg 1-metylo-2-ketoimidazolidyny, a po przepłukaniu azotem układ reakcyjny chłodzi się do temperatury –78°C suchym lodem. W tej samej temperaturze podczas mieszania wkrapla się roztwór 3,4 ml butylolitu (1,55 M) w n-heksanie. Po wkropleniu mieszaninę miesza się w tej samej temperaturze w czasie 20 min. Następnie, stopniowo wkrapla się roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 1,6 g O-etylo-S-n-propylofosforochlorotiolanu w 3 ml tetrahydrofuranu. Po wkropleniu mieszaninę reakcyjną wlewa się do wody i ekstrahuje dwukrotnie octanem etylu. Warstwę organiczną przemywa się nasyconym wodnym roztworem chlorku sodu i suszy nad bezwodnym siarczanem sodu. Następnie, rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszcza się chromatografią kolumnową na żelu krzemionkowym. Otrzymuje się 300 mg O-etylo-S-n-propylo/3-metylo-2-keto-1-imidazolidyny/fosfonotiolanu o wskaźniku refrakcji 1,5088 w temperaturze 18,8°C.

Przykład IV. Wytwarzanie S-Iirzęd.-butylo-O-etylo/3-metylo-2,4-diketo-1-imidazolidyny/fosfonotiolanu

Roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 1,0 g 3-metylo-2,4-diketoimidazolidyny w 50 ml tetrahydrofuranu chłodzi się suchym lodem do temperatury –78°C i dodaje do niego 5,66 ml n-heksanowego roztworu n-butylo-litu (1,55 M). Mieszaninę miesza się w tej samej temperaturze w czasie 10 min., po czym wkrapla do niej stopniowo roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 2,28 g S-Iirzęd.-butylo-O-etylofosforochlorotiolanu w 3 ml tetrahydrofuranu. Po wkropleniu roztwór reakcyjny doprowadza się do temperatury pokojowej i miesza w czasie dalszych 3,5 h do zakończenia reakcji.

Po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną wlewa się do wody i ekstrahuje octanem etylu. Ekstrakt przemywa się nasyconym wodnym roztworem chlorku sodu i suszy nad bezwodnym siarczanem sodu. Następnie, rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszcza się chromatografią kolumnową na żelu krzemionkowym. Otrzymuje się 1,55 g S-Iirzęd.-butylo-O-etylo/3-metylo-2,4-diketo-1-imidazolidyny/fosfonotiolanu o wskaźniku refrakcji 1,5079 w temperaturze 25,8°C.

Przykład V. Wytwarzanie S-Iirzęd.-butylo-O-etylo/3,5-dimetylo-2,4-diketo-1-imidazolidyny/fosfonotiolanu

Roztwór otrzymany przez rozpuszczanie 2,18 g 3,5-dimetylo-2,4-diketoimidazolidyny w 30 ml tetrahydrofuranu chłodzi się suchym lodem do temperatury –78°C i dodaje do niego 11 ml n-heksanowego roztworu n-butylo-litu (1,55 M). Mieszaninę

miesza się w tej samej temperaturze w czasie 15 min., po czym wkrapla do niej stopniowo roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 3,71 g S-IIrząd.butylo-O-etylofosforochlorotiolanu w 3 ml tetrahydrofuranu. Po wkropleniu roztwór reakcyjny doprowadza się do temperatury pokojowej i miesza w czasie dalszych 3 h do zakończenia reakcji.

Po zakończeniu reakcji, mieszaninę wlewa się do nasyconego wodnego roztworu chlorku sodu, po czym ekstrahuje octanem etylu i suszy nad bezwodnym siarczanem sodu. Następnie, rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszcza się chromatografią kolumnową na żelu krzemionkowym. Otrzymuje się 3,23 g S-IIrząd.-butylo-O-etylo/3,5-dimetylo-2,4-diketo-1-imidazolidynylo/fosfonotiolanu o wskaźniku refrakcji 1,5028 w temperaturze 23,6°C.

Związek ten rozdziela się chromatografią kolumnową na żelu krzemionkowym z otrzymaniem diastereomerów o wzorze 7, w którym X oznacza CH_3 (związek 16 i 17 z tablicy 2) o wskaźniku refrakcji 1,5022 w temperaturze 24,0°C i 1,5032 w temperaturze 24,0°C.

Przykład VI. Wytwarzanie S-IIrząd.-butylo-O-etylo-[3-metylo-5-/2-metylotioetylo/-2,4-diketo-1-imidazolidynylo]fosfonotiolanu

Roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 2,0 g 3-metylo-5-/2-metylotioetylo/-2,4-diketoimidazolidyny w 30 ml tetrahydrofuranu chłodzi się lodem i dodaje do niego stopniowo 0,44 g 60% wodorku sodu (dyspersja w oleju mineralnym). Po dodaniu, roztwór reakcyjny doprowadza się do temperatury pokojowej, miesza przez dalsze 1,5 h i powtórnie chłodzi lodem. Następnie, wkrapla się 2,65 g S-IIrząd.butylo-O-etylofosforochlorotiolanu. Po wkropleniu, roztwór reakcyjny doprowadza się do temperatury pokojowej i miesza w czasie 1,5 h do zakończenia reakcji. Po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną wlewa się do nasyconego wodnego roztworu chlorku sodu i ekstrahuje octanem etylu. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem sodu i rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszcza się chromatografią kolumnową na żelu krzemionkowym. Otrzymuje się 1,0 g S-IIrząd.-butylo-O-etylo[3-metylo-5-/2-metylotioetylo/-2,4-diketo-1-imidazolidynylo]fosfonotiolanu o wskaźniku refrakcji 1,5224 w temperaturze 20,8°C i 0,58 g diastereomeru o wzorze 7, w którym X oznacza $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_3$ (związek 21 i 22 z tablicy 2) o wskaźniku refrakcji 1,5233 w temperaturze 20,8°C.

Przykład VII. Wytwarzanie S-IIrząd.-butylo-O-etylo-/2,4-diketo-1-imidazolidynylo/fosfonotiolanu

W mieszanym roztworze 25 ml tetrahydrofuranu i 6 ml heksametylofosfortriamidu rozpuszcza się 2 g 2,4-diketoimidazolidyny, po czym chłodzi lodem. Następnie, wkrapla się stopniowo 1,76 g 60% wodorku sodu (dyspersja w oleju mineralnym) przy utrzymywaniu układu reakcyjnego w temperaturze 0–5°C. Po dodaniu, roztwór reakcyjny doprowadza się do temperatury pokojowej i miesza w czasie 20 min. Następnie roztwór reakcyjny chłodzi się powtórnie lodem i stopniowo wkrapla do niego roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 4,8 g S-

-IIrząd.-butylo-O-etylofosforochlorotiolanu w 5 ml tetrahydrofuranu, przy czym układ reakcyjny utrzymuje się w temperaturze 0–5°C. Po wkropleniu roztwór reakcyjny doprowadza się stopniowo do temperatury pokojowej i miesza w czasie dalszych 2 h do zakończenia reakcji.

Po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną wlewa się do wody lodowej i wartość pH doprowadza się stężonym kwasem solnym do 7. Mieszaninę reakcyjną ekstrahuje się kilkakrotnie octanem etylu. Warstwę octanu etylu przemywa się nasyconym wodnym roztworem chlorku sodu i suszy nad bezwodnym siarczanem sodu. Następnie, rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszcza się chromatografią kolumnową na żelu krzemionkowym. Otrzymuje się 2,2 g S-IIrząd.butylo-O-etylo/2,4-diketo-1-imidazolidynylo/fosfonotiolanu o wskaźniku refrakcji 1,5180 w temperaturze 21,2°C.

Przykład VIII. Wytwarzanie S-IIrząd.butylo-O-etylo/5-allilo-3-metylo-2,4-diketo-1-imidazolidynylo/fosfonotiolanu.

(1) W 80 ml 3N kwasu solnego rozpuszcza się 5,8 g N-metylokarbomoilo- α -alliloglicyny i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w czasie 2,5 h do zakończenia reakcji.

Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną zatęża się do połowy objętości pod zmniejszonym ciśnieniem i ekstrahuje 3-krotnie chlorkiem metylenu. Ekstrakty suszy się nad bezwodnym siarczanem sodu, a rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem z otrzymaniem 4,2 g 5-allilo-3-metylo-2,4-diketoimidazolidyny o temperaturze topnienia 89–90°C w postaci bezbarwnych kryształów.

(2) W 25 ml tetrahydrofuranu rozpuszcza się 1,6 g 5-allilo-3-metylo-2,4-diketoimidazolidyny otrzymanej w etapie (1) w 25 ml tetrahydrofuranu, po czym chłodzi lodem. Następnie, wkrapla się stopniowo 0,5 g 60% wodorku sodu (dyspersja w oleju mineralnym), utrzymując układ reakcyjny w temperaturze 0–5°C. Po dodaniu, roztwór reakcyjny doprowadza się do temperatury pokojowej i miesza w czasie 15 min. Następnie, roztwór reakcyjny powtórnie chłodzi się lodem i stopniowo wkrapla roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 2,5 g S-IIrząd.-butylo-O-etylofosforochlorotiolanu w 5 ml tetrahydrofuranu, utrzymując układ reakcyjny w temperaturze 0–5°C. Po wkropleniu, roztwór doprowadza się stopniowo do temperatury pokojowej i miesza w czasie dalszych 5 h do zakończenia reakcji.

Po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną doprowadza się stężonym kwasem solnym do wartości pH 7 i zatęża do 1/3 objętości pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie, dodaje się 100 ml chlorku metylenu i mieszaninę przemywa się dwukrotnie nasyconym wodnym roztworem chlorku sodu, raz roztworem wodorowęglanu sodu i suszy nad bezwodnym siarczanem sodu. Następnie, rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszcza się chromatografią kolumnową na żelu krzemionkowym z otrzymaniem 1,76 g S-IIrząd.-butylo-O-etylo-/5-allilo-3-metylo-2,4-diketo-1-imidazolidynylo/fosfonotiolanu o

wskazniku refrakcji 1,5039 w temperaturze 22,2°C i 0,37 g diastereomeru o wzorze 7, w którym X oznacza $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (związek 30 i 31 z tablicy 2) o wskazaniku refrakcji 1,5054 o temperaturze 22,1°C.

Przykład IX. Wytwarzanie S-Ilrzęd.-butylo-O-etylo-/3,5,5-trimetylo-4-keto-2-tio-1-imidazolidynylo/-fosfonotiolanu

(1) w 50 ml wody rozpuszcza się 2,75 g wodorotlenku potasu i kolejno dodaje 5,0 g kwasu 2-aminoizobursztynowego i 3,6 g metyloizotiocyanianu. Mieszaninę miesza się w temperaturze 40°C w czasie 15 min. Następnie, mieszaninę reakcyjną zakwasza się przez dodanie stężonego kwasu solnego i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w czasie 10 min. do zakończenia reakcji.

Po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną chłodzi się lodem w celu wytrącenia kryształów. Kryształy zbiera się przez sączenie. Otrzymuje się 3,0 g 3,5,5-trimetylo-4-keto-2-tioimidazolidyny o temperaturze topnienia 138–140°C.

(2) W 15 ml tetrahydrofuranu rozpuszcza się 1,0 g 3,5,5-trimetylo-4-keto-2-tioimidazolidyny otrzymanej w etapie (1) i chłodzi suchym lodem do temperatury -78°C. Następnie, wkrapla się 4,1 ml n-heksanowego roztworu n-butylo-litu (1,55 M). Po wkropleniu mieszaninę miesza się w tej samej temperaturze w czasie 10 min. Następnie, wkrapla się 1,82 g S-Ilrzęd.-butylo-O-etylofosforochlorotiolanu, mieszaninę doprowadza się do temperatury pokojowej i miesza w czasie dalszych 3 h do zakończenia reakcji.

Po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną wlewa się do nasyconego wodnego roztworu chlor-

ku sodu, po czym ekstrahuje octanem etylu i suszy nad bezwodnym siarczanem sodu. Następnie, roztwór oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszcza się chromatografią kolumnową na żelu krzemionkowym. Otrzymuje się 0,80 g S-Ilrzęd.-butylo-O-etylo/3,5,5-trimetylo-4-keto-2-tio-1-imidazolidynylo/-fosfonotiolanu o wskazaniku refrakcji 1,5428 w temperaturze 19,6°C.

Przykład X. Wytwarzanie O-etylo-S-n-propylo/2,4-diketo-3-metylo-1-imidazolidynylo/-fosfonotiolanu

W 50 ml tetrahydrofuranu rozpuszcza się 1,0 g 3-metylo-2,4-diketoimidazolidyny i chłodzi do temperatury -78°C. Następnie, wkrapla się stopniowo 5,7 ml n-heksanowego roztworu n-butylo-litu (1,55 M). Roztwór reakcyjny miesza się w tej samej temperaturze w czasie 15 min., po czym wkrapla 5 ml roztwór tetrahydrofuranu zawierający 1,95 g S-Ilrzęd.-butylo-O-etylofosforochlorotiolanu. Po wkropleniu, reakcję prowadzi się w czasie 2 h, przy czym stopniowo doprowadza roztwór do temperatury pokojowej.

Po zakończeniu reakcji, roztwór reakcyjny wlewa się do wody i ekstrahuje octanem etylu. Ekstrakt przemycza się nasyconym wodnym roztworem chloru sodu i suszy nad bezwodnym siarczanem sodu. Następnie rozpuszczalnik oddestylowuje się, a pozostałość oczyszcza się chromatografią kolumnową na żelu krzemionkowym. Otrzymuje się 0,82 g żadanego produktu o wskazaniku refrakcji 1,5081 w temperaturze 33,2°C.

Reprezentatywne związki wytworzone sposobem według wynalazku przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2
Związek o wzorze 1

Związek nr	Ogólny wzór 1										Właściwości fizyczne (wskazniki referencyj)
	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Z	R ₁	R ₂		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	H	H	CH ₃	O	O	O	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n _D ^{19,6}	1,5088
2	H	H	CH ₃	O	O	O	CH ₃	C ₂ H ₅	Ilrzęd.C ₂ H ₅	n _D ^{20,8}	1,5058
3	H	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n _D ^{22,2}	1,5081
4	H	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Ilrzęd.C ₂ H ₅	n _D ^{23,8}	1,5079
5	H	H	izo-C ₃ H ₇	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Ilrzęd.C ₂ H ₅	n _D ^{24,8}	1,4957
6	C ₂ H ₅	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Ilrzęd.C ₂ H ₅	n _D ^{19,6}	1,4990
7	H	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Ilrzęd.C ₂ H ₅	n _D ^{19,8}	1,5523
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S	O	O	CO	C ₂ H ₅	Ilrzęd.C ₂ H ₅	n _D ^{19,8}	1,5428
9	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Ilrzęd.C ₂ H ₅	n _D ^{19,8}	1,4908
10	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Ilrzęd.C ₂ H ₅	n _D ^{19,4}	1,4948
11	H	H	H	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Ilrzęd.C ₂ H ₅	n _D ^{21,2}	1,5180
12	CH ₃	CH ₃	H	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Ilrzęd.C ₂ H ₅	n _D ^{19,4}	1,4950
13	C ₂ H ₅	CH ₃	H	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Ilrzęd.C ₂ H ₅	n _D ^{20,4}	1,4962

Tablica 2 c.d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
14	CH ₃	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{23,6} 1,5028
15	CH ₃	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{24,0} 1,5022
16	CH ₃	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{24,0} 1,5035
17	izo-C ₃ H ₇	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{23,8} 1,4948
18	Iirz.C ₄ H ₉	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{21,7} 1,4945
19	Iirz.C ₄ H ₉	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{21,6} 1,4968
20	-CH ₂ CH ₂ S-CH ₃	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{20,8} 1,5224
21	-CH ₂ CH ₂ S-CH ₃	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{20,8} 1,5233
22	wzór 5	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{20,8} 1,5406
23	wzór 6	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{20,8} 1,5353
24	wzór 6	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{20,5} 1,5340
25	H	H	wzór 6	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{20,8} 1,5369
26	H	H	OCH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{20,8} 1,5050
27	H	H	wzór 4	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{20,8} 1,5169
28	H	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{20,8} 1,5101
29	-CH ₂ CH=CH ₂	H	-CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{22,2} 1,5039
30	-CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{22,1} 1,5054
31	OCH ₃	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{16,6} 1,5057
32	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{26,1} 1,5080
33	-CH ₂ OCH ₃	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{20,4} 1,5001
34	-CH ₂ OCH ₃	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{20,5} 1,5013
35	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	H	CH ₃	O	O	O	CO	C ₂ H ₅	Iirzęd.C ₄ H ₉	n _D ^{26,5} 1,5061

Spośród reprezentatywnych związków przedstawionych w tablicy 2 związki nr 16 i nr 17, związki nr 19 i nr 20, związki nr 21 i nr 22, związki nr 24 i nr 25, związki nr 30 i 31, związki nr 33 i 47 oraz związki nr 34 i 35 są odpowiednio diastereomerami względem siebie ze względu na asymetryczny atom węgla w położeniu 5 pierścienia imidazolidynowego oraz atom fosforu. Związek nr 15 jest mieszaniną związków nr 16 i nr 17.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują doskonałe działanie jako składniki czynne środków owadobójczych, roztoczebójczych, nicieniobójczych i szkodnikobójczych. Na przykład są one skuteczne przeciw roztoczom pasożytniczym roślin, takim jak *Tetranychus urticae*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Panonychus citri*, *Rhizoglyphus echinopus*, owadom szkodnikom rolniczym, takim jak *Plutella xylostella*, *Mamestra brassicae*, *Spodoptera litura*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Laspeyresia pomonella*, *Heliothis zea*, *Heliothis virescens*, *Anthonomus grandis*, *Lymantria dispar*, *Aulacophora femoralis*, mszyce, skoczki, skoczkwate, czerwcowate, pluskwiaki, mączlikowate, przylżeńcowate, pasikoniki, muchy, mchówki, chrząszcze, sówkowate, takie jak *Agrotis ipsilon* i *Agrotis segetum* lub mrówkowate; owady występujące w przypadku braku higieny, takie jak *Ornithonyssus bacoti*, karaluchy, muchy domowe, *Musca domestica* lub mos-

kity, *Culex pipiens pallens*; owady występujące w przechowywaniu ziarna, takie jak skośnik zbożowiaczek *Sitotroga cerealell*, *Callosobruchus chinensis*, trójszyk ulec, *Tribolium confusum* lub mączniak młynarek; owady żerujące na rzeczach domowych, takie jak mole, *Tinea pallionella*, rurzyki, *Antherenus sorophularidae* lub termyty; oraz inne pasożytnicze nicienie takie jak mątwik korzeniowy, nicienie tworzące cysty, nicienie uszkadzające korzenie, *Aphelenohoides besseyi*, *Nothotylenchus acris* lub *Bursaphelenchus lignicolus*. Ponadto, są one również skuteczne przeciw szkodnikom żyjącym w glebie. Szkodnikami żyjącymi w glebie są brzuchonogi, takie jak ślimaki lub równonogi, takie jak skorupiaki równonogie lub stonogi. Są one również skuteczne przeciw roztoczom odpornym na dicofol oraz organiczne fosforowe substancje owadobójcze oraz przeciw szkodliwym owadom, takim jak mszyce i muchy domowe odporne na organiczne fosforowe substancje owadobójcze. Ponadto, związki wytwarzane sposobem według wynalazku mają doskonałe właściwości systemiczne i przez zastosowanie tych związków do obróbki gleby zwalczają nie tylko szkodliwe owady, roztocze, nicienie, brzuchonogi, równonogi w glebie lecz również zwalczają szkodniki ulistnienia.

Podczas stosowania jako składniki czynne środków owadobójczych, roztoczebójczych, nicieniobój-

czych i bójczych wobec szkodników gleby, związki wytwarzane sposobem według wynalazku można formować razem z adjuwantami rolniczymi w różne postacie, takie jak postacie do opylania, granulki, proszki zwilżalne, koncentraty emulgowalne, dyspersje, aerozole lub pasty analogiczne do znanych w chemii rolnej. Wytwarzane preparaty mogą być odpowiednie do bezpośredniego użycia albo po odpowiednim rozcieńczeniu rozcieńczalnikiem, takim jak woda. Środki zawierające związki wytwarzane sposobem według wynalazku zawierają zazwyczaj 0,5 — 85 części wagowych składnika czynnego oraz 15 — 99,5 części wagowych adjuwantów rolniczych.

Jako adjuwanty rolnicze stosuje się nośniki, emulgatory, substancje suspendujące, dyspergenty, wypełniacze, czynniki penetrujące, zwilżające, dekantatory lub stabilizatory. Dodaje się je w miarę potrzeb. Nośniki można podzielić na stałe lub ciekłe. Jako nośniki stałe stosuje się proszki pochodzenia organicznego tj. zwierzęcego lub roślinnego, takie jak skrobia, węgiel aktywowany, mączka sojowa, mączka zbożowa, proszek drzewny, proszek rybny lub mleko w proszku albo proszki mineralne takie jak talk, kaolin, bentonit, węgiel wapnia, zeolit, ziemia okrzemkowa, biały węgiel, gliny, tlenek glinu lub proszek siarkowy. Jako nośniki ciekłe stosuje się wodę; alkohole takie jak metanol lub etanol; ketony, takie jak aceton lub keton metylowoetylowy; etery, takie jak dioksan lub tetrahydrofuran; węglowodory alifatyczne, takie jak nafta lub podobne; węglowodory aromatyczne, takie jak ksylen, trimetylobenzen, tetrametylobenzen, cykloheksan lub benzyna ciężka; chlorowcowane węglowodory, takie jak chloroform lub chlorobenzen; amidy kwasowe, takie jak dimetyloformamid; estry, takie jak octan etylu lub estry glicerynowe kwasów tłuszczowych; nitryle, takie jak acetonitril lub związki zawierające siarkę, takie jak dimetylosulfotlenek.

Ponadto, środki zawierające związki wytwarzane sposobem według wynalazku w razie potrzeby mogą być stosowane w kombinacji z innymi chemikaliami rolniczymi, takimi jak środki owadobójcze, roztoczbójcze, nicieniobójcze, grzybobójcze, chwastobójcze, czynniki przeciwwiralne, atrakanty lub regulatory wzrostu roślin. W niektórych przypadkach efektywność tych kombinacji będzie większa.

Jako znane środki owadobójcze, nicieniobójcze lub roztoczbójcze stosuje się organiczne związki fosforowe, takie jak O-4-bromo-2-chlorofenilo/-O-etylo-S-propylofosforotionian, 2,2-dichlorowinylo-dimetylofosforan, etylo-3-metylo-4/-metylotio/-fenyloizopropylofosforoamid, O,O-dimetylo-O-4-nitro-m-tolilofosforotionian, O-etylo-O-4-nitrofenylofosforotionian, O,O-dietylo-O-2-izopropilo-6-metylopi-rydylo/fosforotionian, O,S-dimetyloacetylofosforoamidotionian lub O-/2,4-dichlorofenilo/-O-etylo-S-midotionian lub O-/2,4-dichlorofenilo/-O-etylo-S-propylofosforoditionian; związki karbaminianowe, takie jak 1-naftylometylokarbaminian, 2-izopropoksyfenylometylokarbaminian, O-metylokarbamyllooksym, 2-metylo-2/-metylotio/-propionaldehydu, 2,3-diwodoro-2,2-dimetylobenzofuran-7-ylometylokarba-

minian, dimetylo-N,N'-[tiobis{/metyloimino/karbonyloksy}]bisetanoiiminotionian, S-metylo-N/-metylokarbamylloksy/tioacetamid, N,N-dimetylo-2-metylokarbamylloksyimino-2/-metylotio/acetamid, 2/-etylo-tiometylo/fenylometylokarbaminian, 2-dimetyloamino-5,6-dimetylopirymidyn-4-ylodimetylokarbaminian S,S'-2-dimetyloaminotrimetylenobis/tiokarbaminian/; organiczne związki chloru, takie jak 2,2,2-trichloro-1,1-bis/4-chlorofenilo/etanol lub 4-chlorofenilo/-2,4,5-trichlorofenylosulfon, organiczne związki metali, takie jak wodorotlenek tricykloheksylowy; związki piretroidowe, takie jak /R,S/- α -cyjano-3-fenoksy-benzyllo-R,S/-2-/4-chlorofenilo/-3-metylomaślan, 3-fenoksy-benzyllo-/1RS/-cis, trans-3-/2,2-dichlorowinylo/-2,2-dimetylocyklopropanokarboksylan, /R,S/- α -cyjano-3-fenoksybenzyllo-/1R,S/-cis, trans-3-/2,2-dichlorowinylo/-2,2-dimetylocyklopropanokarboksylan, /S/- α -cyjano-3-fenoksybenzyllo/1R/-cis-3-/2,2-dibromowinylo/-2,2-dimetylocyklopropanokarboksylan, /R,S/- α -cyjano-3-fenoksybenzyllo-/1R,S/-cis, trans-3-/2-chloro-3,3,3-trifluorofenilo/-2,2-dimetylocyklopropanokarboksylan lub 4-metylo-2,3,5,6-tetrafluorobenzyllo-3-/2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propen-1-yllo/-2,2-dimetylocyklopropanokarboksylan; związki benzoilomocznika, takie jak 1-/4-chlorofenilo/-3-/2,6-difluorobenzoylo/mocznik, 1-/3,5-dichloro-4-/3-chloro-5-trifluorometylo-2-pirydyloksy/-fenylo/-3-/2,6-difluorobenzoylo/mocznik lub 1-/3,5-dichloro-2,4-difluorofenilo/-3-/2,6-difluorobenzoylo/mocznik; inne związki, takie jak 2-tert-butylloimino-3-izopropilo-5-fenilo-3,4,5,6-tetrawodoro-2H-1,3,5-tiadiazyn-4-on, trans-/4-chlorofenilo/-N-cykloheksylo-4-metylo-2-keto-tiazylinono-3-karboksamid, N-metylobis/2,4-ksyliloinimometylo/amino lub N'-/4-chloro-o-tolilo/-N,N-dimetyloformamidyna; związki typu hormonu juwenalnego, takie jak izopropilo/2E,4E/-11-metoksy-3,7,11-trimetylo-2,4-dodekadienokarboksylan; oraz inne związki, takie jak związki dinitrowe, organiczne związki siarki, związki mocznikowe, lub związki triazynowe.

W kombinacji ze środkiem zawierającym związki wytwarzane sposobem według wynalazku można również stosować substancje owadobójcze typu mikrobiologicznego, takie jak *Bacillus thuringiensis* lub wirus jądrowej polyhedrozie.

Jako środki grzybobójcze stosuje się organiczne związki fosforowe, takie jak S-benzyllo-O,O-diizopropylfosforotionian, O-etylo-S,S-difenylfosforotionian lub wodorofosfonian etylowoglinowy; organiczne związki chloru, takie jak 4,5,6,7-tetrachloro-ftalid lub tetrachloroizoftalonitril; związki ditiokarbaminianowe, takie jak polimeryczny etylenobis/ditiokarbaminian/manganu, polimeryczny etylenobis/-ditiokarbaminian/cynku, związek kompleksowy etylenobis/ditiokarbaminian/manganu z solą cynkową, bis/dimetyloditiokarbaminian/etylenobis/ditiokarbaminianu/ dicynku lub polimeryczny propylenobis/ditiokarbaminian/ cynku; związki N-chlorowcotoalkilowe, takie jak 3a,4,7,7a-tetrawodoro-N-/trichlorometylenosulfenilo/-ftalimid, 3a,4,7,7a-tetrawodoro-N-/1,1,2,2-tetrachloroetanosulfenilo/ftalimid lub N-/trichlorometylosulfenilo/ftalimid; związki dikarboksymidowe, takie jak 3-/3,5-dichlorofenilo/-N-izopropilo-2,4-diketoimidazolidyno-1-karboksamid, /R,S/-3-/3,5-dichlorofenilo/-5-

-winylo-1,3-oksazolidyn-2,4-dion lub N-/3,5-dichloro-
enylo/-1,2-dimetylocyklopropano-1,2-dikarboksyimid;
związki benzimidazolu, takie jak metylo-1-/butylo-
karbamyl/benzimidazolo-2-ylokarbaminian lub di-
metylo-4,4'-o-fenyleno/bis/3-tioallofonian; związki
azolowe, takie jak 1-/4-chlorofenoksy-/3,3-dimetylo-1-
-/1H-1,2-triazol-1-ylo/butanon, 1-/bifenilo-4-yloksy-
-/3,3-dimetylo-1-/1H-1,2,4-triazol-1-ylo/butan-2-ol, 1-
-/N-/4-chloro-2-trifluorometylofenilo/-2-propoksy-
acetoimidoilimidazol, 1-/2-/2,4-dichlorofenilo/-4-
-etyl-1-3-dioksolan-2-ylo-metylo-1H-1,2,4-triazol, 1-
2-/2,4-dichlorofenilo/-4-propylo-1,3-dioksolan-2-ylo-
metylo-1H-1,2,4-triazol lub 1-/2-/2,4-dichlorofenilo/
/pentylo-1H-1,2,4-triazol; związki karbinolu, takie
jak alkohol /±/2,4'-dichloro-α-pyrimidyn-5-ylo/ben-
zhydrylowy lub alkohol 2,4'-difluoro-α-/1H-1,2,4-tria-
zol-1-ylo-metylo/benzhydrylowy; związki benzanili-
dowe, takie jak 3'-izopropoksy-o-toluanilid lub α,
α,α-trifluoro-3'-izopropoksy-o-toluanilid; związki a-
cyloanilinowe, takie jak N-/2-metoksyacetylo/-N-/2,
6-ksylo/-DL-alaninian metylu; związki pirydynoami-
nowe, takie jak 3-chloro-N-/3-chloro-2,6-dinitro-4-
-α,α,α-trifluorotolilo/-5-trifluorometylo-2-pirydyno-
aminowe; oraz inne związki takie jak pochodne pi-
perazyny, morfoliny, antrachinonu, chinoksaliny,
kwasu krotonowego, kwasu sulfenowego, mocznika
lub antybiotyki.

Srodki owadobójcze, roztoczebójcze, nicieniobój-
cze i szkodnikobójcze zawierające związki wytwor-
zone sposobem według wynalazku skutecznie
zwalczają różne szkodliwe owady, roztocze, nicie-
nie i szkodniki w glebie. Zawierają one składnik
czynny w stężeniu 1—20000 ppm, korzystnie 20—
2000 ppm. Stężenie składnika czynnego zmienia
się w zależności od preparatu, sposobu, celu, czasu
lub miejsca zastosowania i kondycji szkodliwych
owadów. Na przykład szkodliwe owady występu-
jące w wodzie zwalczą się środkiem o wyższym
stężeniu w miejscu ich występowania z tego wzglę-
du, gdyż stężenie składnika czynnego w wodzie
będzie mniejsze niż w wymienionym zakresie.
Ilość składnika aktywnego na jednostkę powierz-
chni wynosi zazwyczaj około 0,1—5000 g, korzyst-
nie 10—1000 g na 10 a. Jednakże w pewnych przy-
padkach ilości wychodzą poza te zakresy.

Srodki zawierające związki wytworzone sposo-
bem według wynalazku lub ich rozcieńczenia sto-
suje się znanymi metodami stosowanymi zazwy-
czaj, takimi jak opryskiwanie, np. opryskiwanie
dyszą opryskową, atomizerem, moczeniem lub dy-
spergowaniem w wodzie albo przez obróbkę gleby
np. przez mieszanie lub traktowanie roztworem,
albo obróbkę powierzchniową np. pokrywaniem
warstwą, napylaniem lub powlekaniem albo impre-
gnowaniem. Ponadto można również zwierzęta do-
mowe karmić paszą zawierającą składnik czynny
i w ten sposób zwalczać lub niszczyć rozwój szko-
dników, zwłaszcza z ich ekstrementów. Ponadto,
składnik czynny można stosować metodą tak zwa-
ną ultra-małych ilości. W tej metodzie środek mo-
że składać się w 100% ze składnika czynnego.

Test I. Każdy ze środków zawierających skła-
dniki czynne (związki nr 1—32) dysperguje się
w wodzie z otrzymaniem dyspersji zawierającej
składnik czynny w stężeniu 800 ppm. Sadzonki fa-

soli francuskiej w stadium jednego głównego liś-
cia transplantom do doniczek o średnicy 7 cm
i wysokości 4 cm. Liść fasoli francuskiej zakaża-
no około 30 dojrzałych roztoczy *Tetranychus urti-*
cae. Następnie rośliny fasoli zanurzano na około
10 sek w dyspersji o stężeniu 800 ppm, po czym
suszą powietrzem i utrzymywano w komorze
o stałej temperaturze 26°C przy naświetlaniu. Dwa
dni po obróbce obliczano martwe roztocze i obli-
czano śmiertelność za pomocą poniższego równa-
nia:

$$\text{Śmiertelność \%} = \frac{\text{Liczba martwych roztoczy}}{\text{Liczba wszystkich roztoczy}} \times 100$$

W odniesieniu do każdego z badanych związków
nr 1 do nr 32 śmiertelność wynosiła 100%.

Test II. Każdy ze środków zawierających skła-
dnik czynny określony w tablicy 3 dyspergowano
w wodzie z otrzymaniem dyspersji każdego skła-
dnika czynnego o stężeniu 800 ppm i 200 ppm.
Liście kapusty zanurzano w dyspersji na około 10
sek., po czym suszą powietrzem. Arkusz nawil-
żonego sączka z bibuły umieszczono w płytce Pe-
tri'ego o średnicy 9 cm i osuszone liście kapusty
położono na sączku. Larwy *Plutella xylostella* w
drugim lub trzecim stadium larwalnym wpusz-
czono na liście i płytki Petri'ego zakrywano i
umieszczano w komorze o stałej temperaturze 26°C
przy naświetlaniu. Po dwóch dniach oceniano wy-
puszczone i martwe owady i oceniano śmiertel-
ność według równania:

$$\text{Śmiertelność (\%)} = \frac{\text{Liczba martwych owadów}}{\text{Liczba wszystkich owadów}} = 100$$

Wyniki przedstawiono w tabeli 3

Tabela 3

Związek nr	Śmiertelność (%)		Związek nr	Śmiertelność (%)	
	800 ppm składni- ka czyn- nego	200 ppm składni- ka czyn- nego		800 ppm składni- ka czyn- nego	200 ppm składni- ka czyn- nego
1	100	—	20	100	100
2	100	70	21	100	100
3	100	100	22	100	90
4	100	100	23	100	80
5	100	100	24	100	100
6	100	100	25	100	70
7	100	100	26	100	100
8	100	100	27	100	70
9	100	100	28	100	90
10	100	100	29	100	100
11	100	100	30	100	100
15	100	100	31	100	100
18	100	100	32	100	100
19	100	100			

Test III. Test ten prowadzono w sposób analo-
giczny do opisanego w teście II z tym, że jako
owady stosowano larwy *Spodoptera litura* w dru-
gim lub trzecim stadium larwalnym. Otrzyma-
ne wyniki zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Związek nr	Śmiertelność (%)		Związek nr	Śmiertelność (%)	
	800 ppm składni- ka czyn- nego	200 ppm składni- ka czyn- nego		800 ppm składni- ka czyn- nego	200 ppm składni- ka czyn- nego
1	100	100	20	100	100
2	100	90	21	100	—
3	100	100	23	100	100
4	100	100	24	100	100
5	100	100	25	100	90
6	100	100	26	100	90
7	100	100	28	100	90
8	90	—	29	100	100
9	100	90	30	100	100
10	100	100	31	100	100
11	100	100	32	100	90
12	90	—			
15	100	100			
18	100	100			
19	100	100			

Test IV. Sadzonki fasoli francuskiej hodowano tylko do pierwszego głównego liścia i transplan-
towano do doniczek takich samych jak w teście I. Dorosłymi roztoczami *Tetranychus urticae* zaka-
zano liść fasoli francuskiej i dopuszczano do wy-
łegu jaj, po czym dorosłe osobniki usuwano. Na-
stępnie, rośliny fasoli zanurzano na około 10 sek.
w dyspersji każdego ze składników czynnych prze-
dstawionych w tablicy 5 w wodzie z otrzymaniem
środka o stężeniu składnika czynnego wynoszącym
800 ppm. Następnie rośliny suszono powietrzem
i utrzymywano w komorze o stałej temperaturze
26°C z naświetlaniem. Po 5 dniach badano zale-
żenie jaj i obliczano stopień jaj martwych za po-
mocą równania:

$$\text{Stopień jaj martwych (\%)} = \frac{\text{Liczba jaj martwych}}{\text{Ogólna liczba jaj}} \times 100$$

Wyniki zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Związek nr	Wskaźnik jaj (%) śmiertelności	Związek nr	Wskaźnik śmiertelności jaj (%)
	800 ppm skła- dnika czynnego		800 ppm skła- dnika czynnego
1	83	23	100
6	90	24	100
8	94	25	100
9	94	26	100
12	100	27	100
13	100	28	100
14	100	29	100
20	100	30	100
22	82	31	100

Test V. Sadzonki ryżu zanurzano na 10 sek.
w dyspersji zawierającej każdy ze składników
czynnych w określonym stężeniu, po czym suszo-
no powietrzem i wprowadzono rośliny do próbki
testowej z częścią korzeniową otoczoną ba-
wełną z absorbentem. Następnie do próbki wpu-
szczono 10 dojrzałych osobników *Nilaparvata lu-*
gens i otwór próbki zakryto gazą. Probówkę
wprowadzono do komory o stałej temperaturze
26°C z naświetlaniem. Dwa dni po wypuszczeniu
oceniano martwe owady i obliczano śmiertelność
w sposób analogiczny do opisanego w teście II.
Wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Związek nr	Śmiertelność (%)		Związek nr	Śmiertelność (%)	
	800 ppm składnik czynny	200 ppm składnik czynny		800 ppm składnik czynny	200 ppm składnik czynny
1	100	—	18	100	100
2	100	100	19	100	100
3	100	90	20	100	100
4	100	100	21	100	100
5	100	100	22	100	100
6	100	—	23	100	—
7	100	100	25	90	—
8	100	—	27	100	80
9	100	—	28	100	—
10	100	80	29	100	90
11	100	100	30	100	90
13	100	100	31	100	—
14	100	100	32	90	80
15	100	100			

Test VI. Glebę zakażoną nicieniem *Meloido-
gne incognita* wprowadzano na działki o powierz-
chni 1/14000 a i polewano zawiesiną zawierającą
składnik czynny w ilości 80 g składnika czynne-
go/a. Dwa dni po obróbce glebę mieszano i sa-
dzono sadzonki pomidorów w stadium 3-go i 4-go
liścia. Dwadzieścia dni po działaniu składnikiem
czynnym badano uszkodzenia korzeniowe. Wyniki
zestawiono w tabeli 7. Wskaźnik uszkodzenia ko-
rzeniowego określano według następującej skali:

- 0 — brak uszkodzenia
1 — 1—25% uszkodzeń korzeniowych
2 — 26—50% uszkodzeń korzeniowych
3 — 51—75% uszkodzeń korzeniowych
4 — 76—100% uszkodzeń korzeniowych

Tabela 7

Związek nr	Wskaź- nik usz- kodzenia korzeni	Związek nr	Wskaź- nik usz- kodzenia korzeni	Związek nr	Wskaź- nik usz- kodzenia korzeni
1	2	3	4	5	6
1	0	12	0	24	0
2	0	13	0	25	0

Ciąg dalszy tabeli 7

1	2	3	4	5	6
3	0	14	0	26	0
4	0	15	0	27	0
5	0	18	0	28	0
6	1	19	0	29	0
7	0	20	0		
8	1	21	0		
9	0	22	0		
10	0	23	0		

Test VII. Każdy ze środków zawierających składnik czynny dyspergowano w wodzie z uzyskaniem dyspersji o określonym stężeniu. Liście kapusty zanurzano w dyspersji na około 10 sek. po czym suszono powietrzem. W płytce Petri'ego o średnicy 9 cm umieszczono arkusik wilgotnej bibuły i na arkusiku umieszczono osuszony liść kapusty. Na liście wypuszczano mszyce *Myzus persicae* rodzaju żeńskiego, płytki zakrywano i utrzymywano w komorze o stałej temperaturze 26°C z naświetlaniem. Dwa dni po wpuszczeniu oceniano martwe owady i obliczano śmiertelność w sposób analogiczny do opisanego w teście II. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8

Związek nr	Śmiertelność (%)		Związek nr	Śmiertelność (%)	
	800 ppm składni- ka czyn- nego	200 ppm składni- ka czyn- nego		800 ppm składni- ka czyn- nego	200 ppm składni- ka czyn- nego
1	100	80	19	100	100
2	100	100	20	100	100
3	100	100	21	100	100
4	100	100	22	100	100
5	100	100	23	—	100
6	100	100	24	100	100
7	100	100	25	100	100
8	100	100	26	100	100
9	100	100	27	100	100
10	100	100	28	100	100
11	100	100	29	100	100
12	100	—	30	100	80
13	100	—	31	—	90
15	100	100	32	100	100
18	100	100			

Test VIII. Każdy ze środków zawierających składnik czynny zidentyfikowany w tablicy 9 dyspergowano w wodzie z otrzymaniem dyspersji o określonym stężeniu. Każdą z roślin fasoli francuskiej hodowano tylko do pierwszego głównego

liścia, transplantowano do doniczek, takich samych jak w teście I i rośliny fasoli zakazano 30 dorosłymi roztocznymi *Tetranychus urticae* odpornymi na dicofol i organiczne owadobójcze związki fosforowe. Następnie rośliny fasoli francuskiej zanurzano w dyspersji o określonym wyżej stężeniu na około 10 sek., po czym suszono powietrzem i utrzymywano w komorze o stałej temperaturze 26°C z naświetlaniem. Dwa dni po obróbce oceniano martwe roztocze i obliczano śmiertelność w sposób analogiczny do opisanego w teście I. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9

Związek nr	Śmiertelność (%)		Związek nr	Śmiertelność (%)	
	100 ppm składni- ka czyn- nego	50 ppm składni- ka czyn- nego		100 ppm składni- ka czyn- nego	50 ppm składni- ka czyn- nego
1	100	—	14	100	79
3	100	100	15	100	100
4	100	100	18	100	100
5	100	89	19	100	96
8	92	—	22	95	62
9	96	82	24	100	98
10	100	100	25	100	86
11	91	97	28	100	100
2,2,2-trichloro-1,1-bis/4-chlorofenylo/etanol			Dicofol (porównawczy)	85	10
8-/2-etylosulfinyloizopropyl/0,0-dimetylofosforotionian			ESP (porównawczy)	0	0

Test IX. Każdy ze środków zawierających składnik czynny zidentyfikowany w tablicy 10 dyspergowano w wodzie z uzyskaniem dyspersji zawierającej 800 ppm składnika czynnego. Każdą z roślin fasoli francuskiej hodowano do pierwszego głównego liścia, transplantowano do doniczek takich samych jak w teście I i stosowano do gleby przez zamoczenie 10 ml dyspersji o wyżej określonym stężeniu. Dwa dni po obróbce liście zakazano 30 dorosłymi roztocznymi *Tetranychus urticae* odpornymi na dicofol oraz organiczne owadobójcze związki fosforowe i doniczki utrzymywano w komorze o stałej temperaturze 26°C z naświetlaniem. Dwa dni po zakażeniu oceniano martwe roztocze i obliczano śmiertelność w sposób analogiczny do opisanego w teście I. Wyniki przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10

Związek nr	Stopień śmiertelności (%)	Związek nr	Stopień śmiertelności (%)
1	100	20	100
3	100	21	100
4	100	22	100
5	100	24	98
7	100	25	100
10	100	27	100
11	100	28	100
15	100	29	100
18	100	30	100
19	80	31	84

Test X. Do pojemników na lody włożono 40 g osuszonej gleby i wiano do niej 10 ml dyspersji o zawartości 500 ppm składnika czynnego. Glebę mieszano do ujednoludnienia. Po 24 h wprowadzano do gleby część cebuli jako pokarm oraz 10 larw dziesięciodniowych śmietki cebulówki *Hylemya antiqua* i pojemniczki utrzymywano w komorze o stałej temperaturze 26°C z naświetlaniem. Po 28 h od wprowadzenia szkodników oceniano martwe owady i obliczano śmiertelność w sposób analogiczny do opisanego w teście II. Wyniki przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11

Związek nr	Stopień śmiertelności (%)	Związek nr	Stopień śmiertelności (%)
2	100	10	100
3	100	12	100
4	100	14	100
5	100	15	100
6	100	18	100
7	100	24	100
8	100	25	100
9	100		

Test XI. Badania prowadzono w sposób analogiczny do opisanego w teście VII z tym, że jako mszyce stosowano *Myzus persicae* odporne na organiczne owadobójcze związki fosforowe.

Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 12.

Tabela 12

5	Związek nr	Stopień śmiertelności (%)
		800 ppm składnika czynnego
10	7	100
	9	100
	15	100
	18	100
	20	100
15	21	100
	25	100
	27	100
	Fenitrothion (porównawczy)	0
	Dimethoate (porównawczy)	20
20	Diazinon (porównawczy)	30

Fenitrothion = O,O-dimetylo-4-nitro-m-tolilofosforotioan

Dimethoate = dimetylo-S-/N-metylokarbamoilometylo/ditiofosfonian

Diazinon = /2-izopropyl-4-metylopirymidyl-5-/dietylotiofosfonian

Test XII. Karmę sproszkowaną (wytwarzaną przez Oriental Kobo Kogyo K.K.) dla zwierząt i otręby mieszano w stosunku wagowym 1:1 i rozdrabniano. Do pojemniczków na lody wprowadzano 10 g otrzymanej mieszaniny. Każdy ze środków zawierających badany związek dyspergowano w wodzie i do mieszaniny w pojemniczkach dodawano 10 ml dyspersji i stężenie składnika czynnego doprowadzano do 100 ppm lub 50 ppm. Do pojemników wpuszczano po 20 larw trzy dniowych muchy domowej *Musca domestica* nr 3 Yume-no-shime odpornej na organiczne owadobójcze związki fosforowe i utrzymuje się w komorze o stałej temperaturze 26°C z naświetlaniem. Sześć dni po wpuszczeniu larw oceniano wydzielone przetrwalniki i obliczano śmiertelność według poniższego równania:

$$\text{Śmiertelność (\%)} = \frac{\text{Liczba wypuszczonych larw} - \text{Liczba wydzielonych przetrwalników}}{\text{Liczba wpuszczonych larw}} \times 100$$

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13

Związek nr	Śmiertelność (%)		Związek nr	Śmiertelność (%)	
	100 ppm składni- ka czyn- nego	50 ppm skład- nika czyn- nego		100 ppm składni- ka czyn- nego	50 ppm skład- nika czyn- nego
4	100	100	19	100	90
7	100	100	20	100	100
12	100	100			
15	100	100			
18	100	100			
O,O-dimetylo-4-nitro- -tolilo-fosforotioianu			Fenitro- thion (porów- nawczy)	45	30

Test XIII. Badanie prowadzono w sposób analogiczny do opisanego w teście X z tym, że larwy śmietki cebulówki zastąpiono równonogim skorupakiem *Armadihidium vulgare*, a badanie po 48 h zastąpiono badaniem po 4 dniach i nie stosowano kawałków cebuli do odżywiania. Wyniki zestawiono w tabeli 14.

Tabela 14

Związek nr	Stopień śmiertelności (%)
3	100
9	100
10	100

Test XIV. Badania prowadzono w sposób analogiczny do opisanego w teście X z tym, że stężenie dyspersji zmieniono z 500 ppm na 20 ppm, a larwy śmietki cebulówki zastąpiono larwami chrząszcza *Aulacophore femorialis* w drugim i trzecim stadium rozwoju, kawałek cebuli zastąpio-

no kawałkiem ogórka, a badanie zamiast po 48 h prowadzono po 7 dniach.

Wyniki przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15

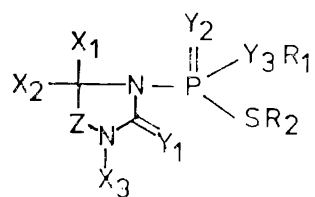
Związek nr	Stopień śmiertelności (%)	Związek nr	Stopień śmiertelności (%)
4	100	15	100
5	100	18	100
7	100	23	100
9	100	24	100
10	100	25	100
14	100		

Zastrzeżenia patentowe

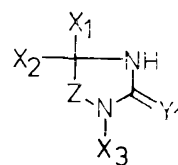
1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych imidazolu o ogólnym wzorze 1, w którym X_1 oznacza atom wodoru, niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkenylową, grupę fenyłową lub niższą grupę alkilową ewentualnie podstawione atomem chlorowca, niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkilową lub grupę fenyłową, X_2 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, X_3 oznacza atom wodoru, niższą grupę alkilową, niższą grupę alkoksylową, niższą grupę alkenylową, grupę benzyłową lub niższą grupę cykloalkilową, Y_1 oznacza atom tlenu lub siarki, a każdy Y_2 i Y_3 oznacza atom tlenu, Z oznacza grupę karbonyłową lub metylenową, a każdy R_1 i R_2 oznacza niższą grupę alkilową, **znamienny tym**, że pochodną imidazolidynową o wzorze 2, w którym X_1 , X_2 , X_3 , Y_1 i Z mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z pochodną S-alkilofosforochlorowcotiolanu o wzorze 3, w którym Hal oznacza atom chlorowca, a Y_1 , Y_2 , R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, w obecności akceptora kwasu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze od -100 do $50^\circ C$.

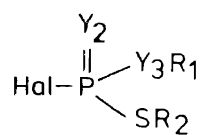
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się z rozpuszczalnikiem.



WZOR 1



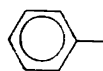
WZOR 2



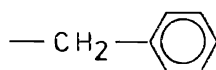
WZOR 3



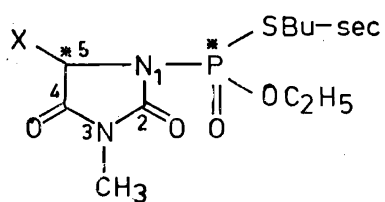
WZOR 4



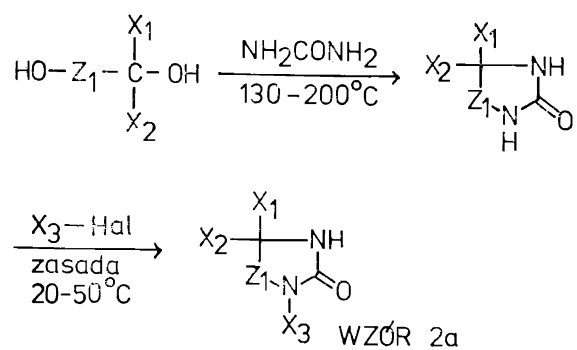
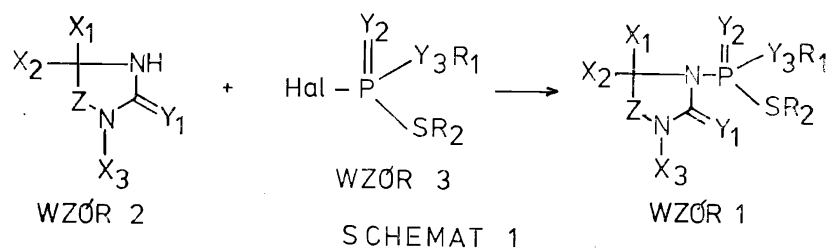
WZOR 5



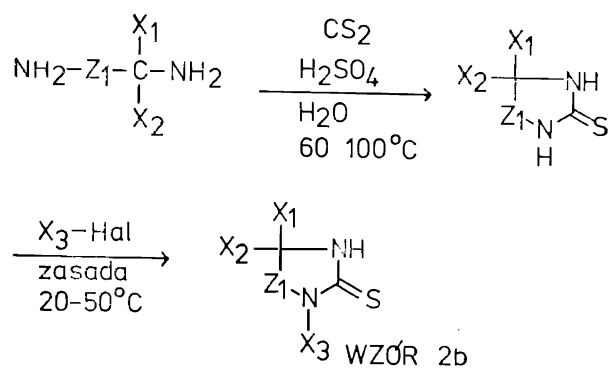
WZOR 6



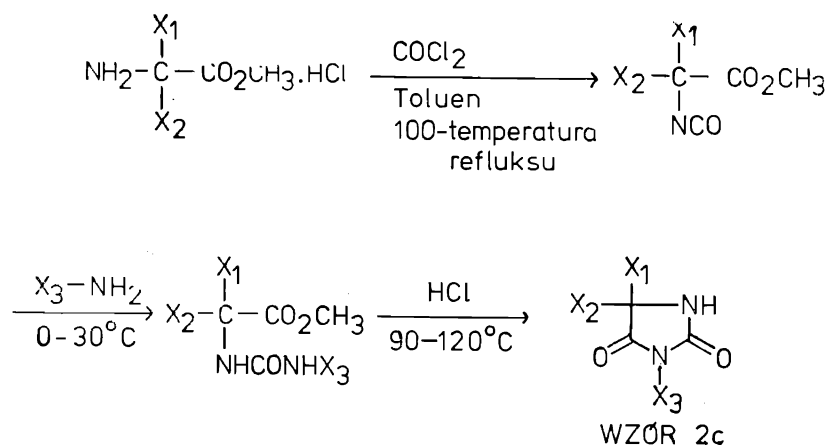
WZOR 7



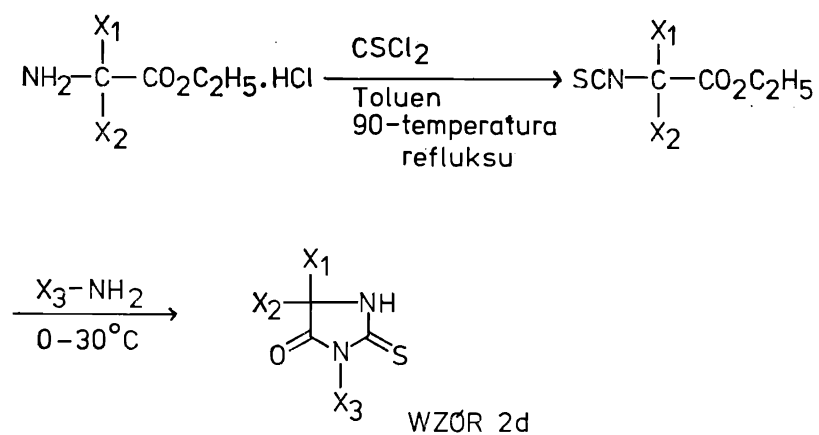
SCHEMAT 2



SCHEMAT 3



SCHEMAT 4



SCHEMAT 5