



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.10.79 (P. 218751)

Pierwszeństwo: 07.10.78 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 28.07.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1983



Int. Cl.³ A01N 57/10
A01N 57/16

Twórca wynalazku _____

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

**Środek do zwalczania szkodników oraz sposób wytwarzania
N-izopropyloamidów estrów kwasu S-(1,6-dwuwodoro-6-tio(keto-
pirydazynylo-1-metylo)-tiolofosforowego**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników, zwłaszcza środek owadobójczy, roztoczebójczy i nicieniobójczy, oraz sposób wytwarzania N-izopropyloamidów estrów kwasu S-(1,6-dwuwodoro-6-tio(keto-pirydazynylo-1-metylo)-tiolofosforowego stanowiących substancję czynną środka.

Wiadomo, że określone amidy estrów kwasu S-(1,6-dwuwodoro-6-tio(keto-pirydazynylo-1-metylo)-(tiono)tiolofosforowego, np. N-alliloamid estru 0-etylowego kwasu S-(1,6-dwuwodoro-3-metylo-6-keto-pirydazynylo-1-metylo)-tioniolofosforowego, N,N-dwumetyloamid estru 0-etylowego kwasu S-(1,6-dwuwodoro-3-metylo-6-keto-pirydazynylo-1-metylo)-tiolofosforowego i N-izopropyloamid estru 0-n-propyloвого kwasu S-(1,6-dwuwodoro-3-metylo-6-tioketo-pirydazynylo-1-metylo)-tioniolofosforowego, wykazują właściwości owadobójcze, roztoczebójcze, i nicieniobójcze (opisy RFN DOS nr 2 348 736 i 2 603 052). Jednak działanie tych związków, zwłaszcza w niższych dawkach i stężeniach, nie zawsze jest zadowalające.

Stwierdzono, że o wiele lepszą aktywność szkodnikobójczą wykazują nowe N-izopropyloamidy estrów kwasu S-(1,6-dwuwodoro-6-tio(keto-pirydazynylo-1-metylo)-tiolofosforowego o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, a Y oznacza atom tlenu lub siarki.

Związki o wzorze 1 otrzymuje się w ten sposób, że 1,6-dwuwodoro-1-chlorometylo-3-metylo-6(tio)-

2

keto-pirydazyny o wzorze 2, w którym X ma znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji z N-izopropyloamidami kwasu tiolofosforowego o wzorze 3, w którym R ma znaczenie wyżej podane a M oznacza równoważnik metalu alkalicznego, metalu ziem alkalicznych lub amonu, ewentualnie w obecności rozcieńczalnika.

Nowe związki o wzorze 1 wyróżniają się wysoką aktywnością jako środki do zwalczania szkodników, a zwłaszcza doskonałym działaniem owadobójczym, roztoczebójczym i nicieniobójczym.

Nieoczekiwanie nowe N-izopropyloamidy estrów kwasu S-(1,6-dwuwodoro-6-tio(keto-pirydazynylo-1-metylo)-tiolofosforowego o wzorze 1 wykazują znacznie wyższą aktywność owadobójczą, roztoczebójczą i nicieniobójczą niż znane związki o analogicznej budowie i tym samym kierunku działania.

Korzystne właściwości mają zwłaszcza związki o wzorze 1, w którym R oznacza prosty rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki.

W przypadku stosowania na przykład jako związków wyjściowych 1,6-dwuwodoro-1-chlorometylo-3-metylo-6-tioketopirydazyny i soli sodowej N-izopropyloamidu estru 0-metylowego kwasu tiolofosforowego, przebieg reakcji można przedstawić za pomocą podanego na rysunku schematu.

Stosowane jako związki wyjściowe 1,6-dwuwodoro-1-chlorometylo-3-metylo-6(tio)-pirydazy-

ny są ogólnie określone wzorem 2, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki.

Związki o wzorze 2 są znane (opisy RFN DOS nr 2 347 736 i 2 603 052).

Jako przykłady tych związków wymienia się 1,6-dwuwodoro-1-chlorometylo-3-metylo-6-keto-pirydazynę i 1,6-dwuwodoro-1-chlorometylo-3-metylo-6-tioketo-pirydazynę.

Stosowane również jako związki wyjściowe sole N-izopropiuloamidów estrów kwasu tiolofosforowego są ogólnie określone wzorem 3. We wzorze tym korzystnie R oznacza prosty rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, a M oznacza atom sodu lub potasu.

Jako przykłady tych związków wymienia się sól sodową i potasową N-izopropiuloamidu estru 0-metylowego kwasu tiolofosforowego, sól sodową i potasową N-izopropiuloamidu estru 0-etylowego kwasu tiolofosforowego oraz sól sodową i potasową N-izopropiuloamidu estru 0-n-propylowego kwasu tiolofosforowego.

Związki o wzorze 3 są nowe. Związki o wzorze 3 otrzymuje się w ten sposób, że chlorki N-izopropiuloamidów estrów kwasu tiolofosforowego o wzorze 4, w którym R ma znaczenie wyżej podane (korzystnie prosty rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla), poddaje się reakcji z co najmniej dwoma równoważnikami związku hydroksylowego o wzorze 5, w którym M ma znaczenie wyżej podane (korzystnie sól lub potas), ewentualnie w obecności rozcieńczalnika, np. wody i metalu, w temperaturze 0—100°C, krzystalnie 20—80°C. Produkty reakcji wyodrębnia się następnie drogą ekstrakcji toluenem i odparowania fazy wodnej w próżni.

Związki wyjściowe o wzorze 4 są znane lub można je wytwarzać analogicznie do znanych sposobów (opis RFN DOS nr 2 348 736).

Jako przykłady wymienia się chlorek N-izopropiuloamidu estru 0-metylowego, 0-etylowego i 0-n-propylowego kwasu tiolofosforowego.

Jako przykłady związków hydroksylowych o wzorze 5 wymienia się wodorotlenek sodu i wodorotlenek potasu.

Reakcję wytwarzania N-izopropiuloamidów estrów kwasu S-(1,6-dwuwodoro-6-)tio(keto-pirydazylo-1-metylo)-tiolofosforowego prowadzi się korzystnie w obecności odpowiednich rozpuszczalników lub rozcieńczalników.

Praktycznie można stosować wszelkie obojętne rozpuszczalniki organiczne, zwłaszcza alifatyczne i aromatyczne, ewentualnie chlorowane węglowodory, takie jak benzyna, benzen, toluen, ksylen, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorobenzen i 0-dwuchlorobenzen, etery, takie jak eter etylowy i butylowy, czterowodorofuran i dioksan, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizopropiolo keton i metyloizobutylo keton oraz nityle, takie jak acetonitryl i propionitryl.

Temperatura reakcji może się zmieniać w szerokim zakresie. Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze 0—100°C, zwłaszcza 20—80°C.

Reakcję prowadzi się zazwyczaj pod ciśnieniem normalnym.

Do reakcji na 1 mol 1,6-dwuwodoro-1-chlorometylo-3-metylo-6-(tio)keto-pirydazylo o wzorze 2 wprowadza się na ogół 1,0—1,2 moli, zwłaszcza

1,05—1,15 moli soli N-izopropiuloamidów estrów kwasu tiolofosforowego o wzorze 3.

Reakcję prowadzi się na ogół w jednym z wyżej wymienionych rozcieńczalników, a mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu kilku godzin w żądanej temperaturze. Następnie rozcieńcza się organicznym rozpuszczalnikiem, np. toluenem i fazę organiczną poddaje zwykłej obróbce drogą przemysłową, suszenia i oddestylowania rozpuszczalnika. Do charakterystyki produktów, które na ogół wydzielają się w postaci oleistej, służy współczynnik załamania.

Nowe N-izopropiulo-amidy estrów kwasu S-(1,6-dwuwodoro-6-)tio(keto-pirydazylo-1-metylo)-tiolofosforowego o wzorze 1 wyróżniają się, jak już wspomniano, doskonałą aktywnością owadobójczą, roztoczobójczą i nicieniobójczą. Przy niewielkiej fitotoksyczności wykazują dobre działanie przeciwko owadom o narządzie głowowym ssącym i gryzącym, jak również przeciwko roztoczom i nicieniom. Związki o wzorze 1 można zatem z powodzeniem stosować jako środki do zwalczania szkodników w dziedzinie ochrony roślin.

Nowe substancje czynne przy dobrej tolerancji przez rośliny i niewielkiej toksyczności dla ciepłokrwistych nadają się do zwalczania szkodników zwierzęcych, zwłaszcza owadów, pajęczaków i nicieni występujących w rolnictwie, leśnictwie, ochronie magazynowanych zapasów i ochronie materiałowej oraz w dziedzinie higieny. Działają one na rodzaje normalnie wrażliwe i odporne oraz na wszystkie lub poszczególne stadia rozwojowe.

Do wymienionych powyżej szkodników zwalczanych przez środki według wynalazku należą:

- z rzędu Isopoda np. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*,
- z rzędu Diplopoda np. *Blaniulus guttulatus*,
- z rzędu Chilopoda np. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec*,
- z rzędu Symphyla np. *Scutigera immaculata*,
- z rzędu Thysanura np. *Lepisma saccharina*,
- z rzędu Collembola np. *Onychiurus armatus*,
- z rzędu Orthoptera np. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*,
- Locusta migratoria migratorides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregoria*,
- z rzędu Dermaptera np. *Forficula auricularia*,
- z rzędu Isoptera np. *Reticulitermes spp.*,
- z rzędu Anoplura np. *Phylloxera vastatrix*,
- Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*,
- z rzędu Mallophaga np. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*,
- z rzędu Thysanoptera np. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*,
- z rzędu Heteroptera np. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*,
- z rzędu Homoptera np. *Aleurodes brassicae*, *Eumecurus tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*,

Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.,

z rzędu Lepidoptera np. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimantobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euprocitis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capus reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana,

z rzędu Coleoptera np. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidus obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodes, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp. Conoderus spp. Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra 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., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, 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, Erionhyes 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.,

Do nicieni pasożytujących na roślinach należą Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp.

Substancje czynne można przeprowadzać w znane preparaty, takie jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pianki, pasy, granulaty, aerozole,

substancje naturalne i syntetyczne impregnowane substancją czynną, drobne kapsułki w substancjach polimerycznych i w otoczkach do nasion, ponadto preparaty z palną wkładką, takie jak naboje, ładunki i spirale dymne i inne oraz preparaty ULV do mgławicowego rozpylania na zimno i ciepło.

Preparaty te można wytwarzać w znany sposób, na przykład przez zmieszanie substancji czynnej z rozcieńczalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami, znajdującymi się pod ciśnieniem skroplonymi gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie z zastosowaniem środków powierzchniowo czynnych, na przykład emulgatorów i/lub dyspersatorów i/środków pianotwórczych.

W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować na przykład rozpuszczalniki organiczne jako środki ułatwiające rozpuszczanie.

Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się na ogół związki aromatyczne, takie jak ksylen, toluen albo alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny, na przykład frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol oraz ich etery i estry, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki silnie polarne, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, oraz woda.

Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki i nośniki stosuje się ciecz, które są gazami w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem, takie jak gazy aerozolutwórcze, takie jak chlorowcowęglowodory, a także butan, propan, azot i dwutlenek węgla.

Jako stałe nośniki stosuje się np. naturalne mączki skalne, takie jak kaoliny, glinki, talk, kredda, kwarc, atapulgit, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa i syntetyczne mączki mineralne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany.

Jako stałe nośniki dla granulatów stosuje się np. skruszone i frakcjonowane mączki naturalne, takie jak kalcyt, marmur, pumeks, sepiolit, doloomit oraz syntetyczne granulaty z mączek nieorganicznych i organicznych, jak również granulaty z materiału organicznego, takiego jak trociny, łupiny orzechów kokosowych, kolby kukurydzy i lodygi tytoniu.

Jako emulgatory i/lub środki pianotwórcze stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estry polioksyetylenu i kwasów tłuszczowych, etery polioksyetylenu i alkoholi tłuszczowych, na przykład etery alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany oraz hydrolizaty białka.

Jako dyspersatory stosuje się na przykład ligninowe ługi posulfitowe i metylocelulozę.

Preparaty mogą zawierać środki zwiększające przyrośnięcie, takie jak karboksymetyloceluloza, polimery naturalne i syntetyczne, sproszkowane, ziarniste lub w postaci lateksu, takie jak guma arabska, alkohol poliwinylowy i polioctan winylu.

Można również dodawać barwniki, takie jak pigmenty nieorganiczne, na przykład tlenek żelaza, tlenek tytanu, błękit żelazowy i barwniki organiczne, takie jak barwniki alizarynowe, azowe i metaloftalocyjanianowe, a także substancje śladowe, takie jak sole żelaza, manganu, boru, miedzi, kobaltu, molibdenu i cynku.

Preparaty zawierają na ogół 0,1—95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5—90% wagowych.

Nowe substancje czynne stosuje się w postaci preparatów handlowych i/lub przygotowanych z nich preparatów roboczych. Zawartość substancji czynnej w preparatach roboczych przygotowanych z preparatów handlowych może zmieniać się w szerokich granicach. Stężenie substancji czynnej w preparatach roboczych może wynosić 0,0000001—100% wagowych, korzystnie 0,01—10% wagowych substancji czynnej.

Preparaty stosuje się w sposób dostosowany po postaci preparatu.

Przy stosowaniu przeciwko szkodnikom sanitarnym i magazynowym nowe substancje czynne wykazują doskonałe działanie pozostałościowe na drewnie i glinie oraz dobrą odporność na alkalia na podłożach wapnowanych.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Testowanie stężenia granicznego (nicień).

Testowany nicień: *Meloidogyne incognita*.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu.

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza wodą dożądanego stężenia. Preparat substancji czynnej miesza się dokładnie z glebą silnie zakażoną testowanym nicieniem, przy czym stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa praktycznie żadnej roli, decyduje jedynie ilość substancji czynnej na jednostkę objętości gleby, co podaje się w ppm.

Traktowaną ziemią napełnia się doniczki, wysiewa sałatę i utrzymuje doniczki w cieplarni w temperaturze 27°C. Po upływie 4 tygodni korzenie sałaty bada się na zakażenie nicieniem (narośla korzeniowe) i określa stopień działania substancji czynnej w %, przy czym 100% oznacza całkowity brak porażenia, a 0% oznacza stopień porażenia równy roślinom kontrolnym w nietraktowanej, lecz w taki sam sposób zakażonej glebie.

W teście tym np. związki o wzorze 6, 7, 8 i 9 wykazują działanie przewyższające działanie związków znanych.

Przykład II. Testowanie larw *Phaedon*.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu.

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza wodą dożądanego stężenia. Liście kapusty (*Bras-*

sica oleracea) zanurza się w preparacie substancji czynnej o żądanym stężeniu i obsadza larwami *Phaedon cochleariae* póki liście są jeszcze wilgotne.

Po upływie żądanego czasu określa się stopień śmiertelności w procentach, przy czym 100% oznacza, że wszystkie larwy zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna larwa nie padła.

W teście tym np. związki o wzorze 6, 7, 8 i 9 wykazują działanie przewyższające aktywność związków znanych.

Przykład III. Testowanie *Tetranychus* (odporny).

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu.

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i podaną ilością emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Rośliny fasoli (*Phaseolus vulgaris*) silnie zaatakowane wszystkimi stadiami rozwojowymi *Tetranychus urticae* zanurza się w preparacie substancji czynnej o żądanym stężeniu. Po upływie określonego czasu określa się stopień śmiertelności w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie szkodniki zostały zabite, a 0% oznacza, że żaden osobnik nie padł.

W teście tym np. związki o wzorze 6, 7, 8 i 9 wykazują działanie przewyższające aktywność związków znanych.

Następujący przykład ilustruje sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład IV. Związek o wzorze 6.

Mieszaninę 15,8 g (0,1 mola) 1,6-dwuwodoru-1-chlorometylo-3-metylo-6-keto-pirydazyny i 24,3 g (0,11 mola) soli potasowej N-izopropioloamidu estru 0-etylowego kwasu tiolofosforowego ogrzewa się w 200 ml acetonitrylu w ciągu 13 godzin w temperaturze 50°C.

Następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury 20°C i wylewa do 500 ml toluenu. Roztwór toluenowy przemycza się 50 ml nasyconego roztworu wodorowęglanu sodu, suszy nad siarczanem sodu i następnie odparowuje. Otrzymuje się 25 g (82% wydajności teoretycznej) N-izopropioloamidu estru 0-etylowego kwasu S-(1,6-dwuwodoru-3-metylo-6-keto-pirydazynylo-1-metylo)-tiolofosforowego w postaci żółtego oleju o współczynniku załamania $n_D^{22} = 1,5396$.

W analogiczny sposób otrzymuje się następujące związki:

— związek o wzorze 7 o współczynniku załamania $n_D^{21} = 1,6031$, z wydajnością 74% wydajności teoretycznej;

— związek o wzorze 8 o współczynniku załamania $n_D^{22} = 1,5280$, z wydajnością 82% wydajności teoretycznej;

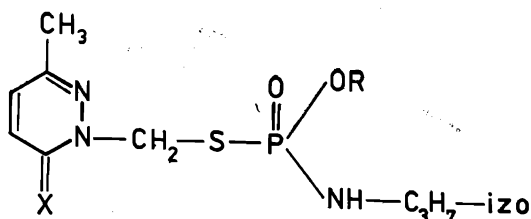
— związek o wzorze 9 o współczynniku załamania $n_D^{22} = 1,5495$, z wydajnością 89% wydajności teoretycznej.

Stosowane jako związki wyjściowe sole metali alkalicznych amidów estrów kwasu tiolofosforowego można wytwarzać np. w sposób następujący:

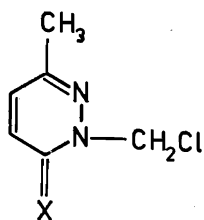
Związek o wzorze 10.

Mieszanie 150 ml wody, 100 ml metanolu, 61 g (1,1 mola) wodorotlenku potasu i 107,8 g (0,5 mola) chlorku N-izopropylamidu estru 0-propylowego kwasu tionofosforowego gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny, po czym chłodzi do temperatury pokojowej. Roztwór wytrząsa się z 200 ml toluenu, oddziela fazę wodną i odparowuje ją w próżni do sucha. Pozostałość rozciera się z acetonem, odsąca składniki nierozpuszczone i rozpuszczalnik oddestylowuje w próżni. Jako pozostałość otrzymuje się 59 g (53% wydajności teoretycznej) soli potasowej N-izopropylamidu estru 0-n-propylowego kwasu tiolofosforowego o temperaturze topnienia 144°C.

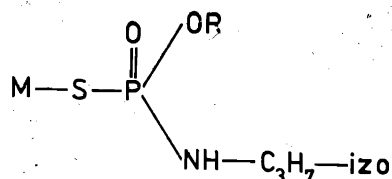
W analogiczny sposób można otrzymać związki o wzorze 11 i 12.



WZÓR 1



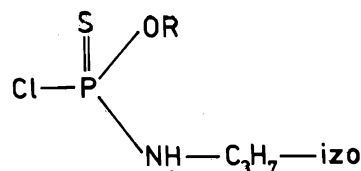
WZÓR 2



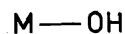
WZÓR 3

Zastrzeżenia patentowe

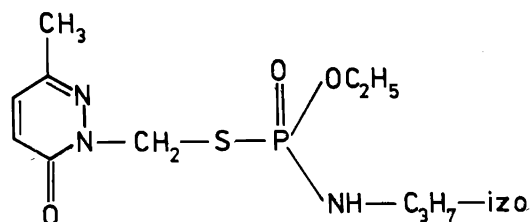
1. Środek do zwalczania szkodników, zwłaszcza środek owadobójczy, roztoczobójczy lub nicienobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-izopropylamidy estrów kwasu S-(1,6-dwuwodoro-6)tio(keto-pirydazylo-1-metylo)-tiolofosforowego o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki.
- 10 2. Sposób wytwarzania N-izopropylamidów estrów kwasu S-(1,6-dwuwodoro-6)tio(keto-pirydazylo-1-metylo)-tiolofosforowego o wzorze 1 w którym podstawnik R oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki,
- 15 **znamienny tym**, że 1,6-dwuwodoro-1-chlorometylo-3-metylo-6-(tio)keto-pirydazynę o wzorze 2, w którym X ma znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji z solami N-izopropylamidów estrów kwasu tiolofosforowego o wzorze 3, w którym R ma
- 20 znaczenie wyżej podane, a M oznacza równoważnik metalu alkalicznego, metalu ziem alkalicznych lub amonu, ewentualnie w obecności rozcieńczalnika.



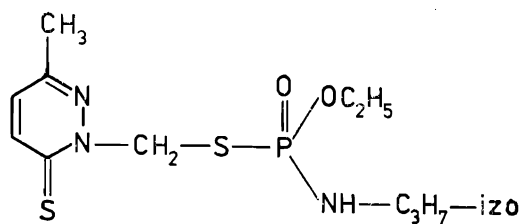
WZÓR 4



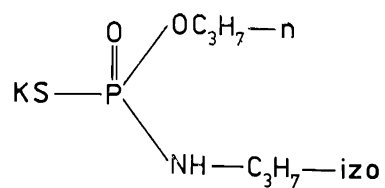
WZÓR 5



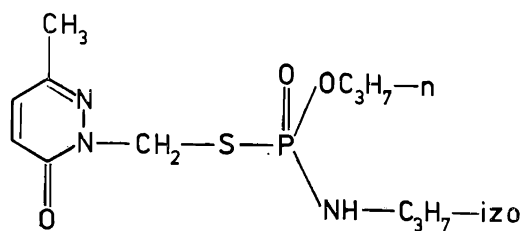
WZÓR 6



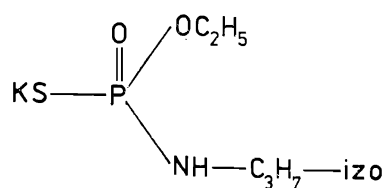
WZÓR 7



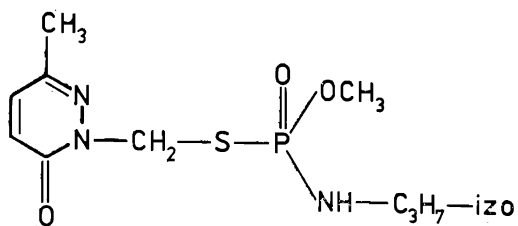
WZÓR 10



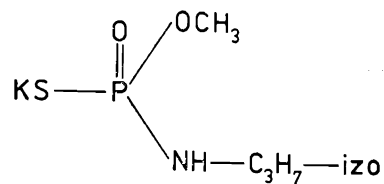
WZÓR 8



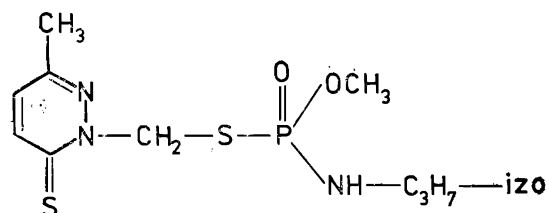
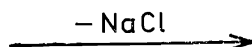
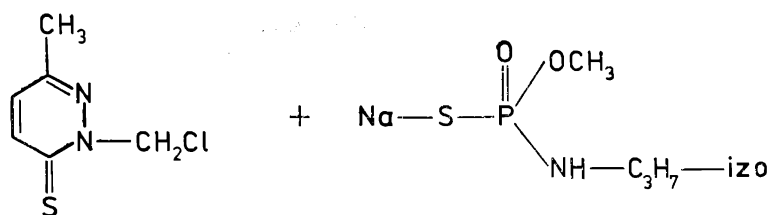
WZÓR 11



WZÓR 9



WZÓR 12



SCHEMAT