



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 14.VII.1969 (P 134 797)

Pierwszeństwo: 15.VII.1968 Wielka Brytania

Opublikowano: 28.II.1974

Kl. 12o,26/01

MKP C07f 9/40

Twórca wynalazku: Max Pianka

Właściciel patentu: The Murphy Chemical Company Limited, St. Albans
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania nowych związków fosfonowych o właściwościach szkodnikobójczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków fosfonowych o właściwościach owado- i roztoczobójczych, o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza niższą grupę alkilową lub grupę fenyłową, R¹ oznacza niższą grupę alkilową, niższą grupę alkenyłową lub podstawioną chlorowcem lub niższą grupą alkoksylową, niższą grupę alkilową, R² oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową. R³ oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla lub niższą grupę alkenyłową a X i Y mogą być takie same lub różne i oznaczają atom tlenu lub siarki. Określenie grupa alkilowa obejmuje zarówno łańcuch prosty jak i rozgałęziony.

Związki o wzorze 1, w których X i Y są różne a pozostałe podstawniki są identyczne, mogą występować w postaciach izomerycznych, to znaczy w postaciach O:P.S. i S:P.O. Tak więc informacje dotyczące jednej z postaci należy interpretować jako odnoszące się również do drugiej postaci związku.

Grupy R, R¹, R² oznaczają korzystnie grupy metylową lub etylową, grupę propylową, izopropylową, i butylową, R¹ może oznaczać grupę etoksyetylową, metoksyetylową, alkilową lub 2-chloroetylową.

R³ może oznaczać grupę metylową, etylową, n-propylową, izopropylową, butylową, pentylową a także niższą grupę alkenyłową.

2

Sposobem według wynalazku, związki o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza niższą grupę alkilową lub grupę fenyłową, R¹ oznacza niższą grupę alkilową, niższą grupę alkenyłową lub podstawioną chlorowcem lub niższą grupą alkoksylową, niższą grupę alkilową, R² oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, R³ oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla lub niższą grupę alkenyłową a X i Y mogą być takie same lub różne i oznaczają atomy tlenu lub siarki, wytwarza się przez reakcję N-halogenoacetylokarbaminianu o ogólnym wzorze 3 w którym R² i R³ posiadają wyżej podane znaczenie a Hal oznacza atom chloru, bromu lub jodu z podstawionym kwasem fosfoniowym o ogólnym wzorze 2 w którym R, R¹; X i Y mają wyżej podane znaczenie a Q oznacza atom wodoru, metal alkaliczny, amon lub kation organiczny, w obecności substancji wiążącej kwas w przypadku gdy Q oznacza atom wodoru albo ze związkiem o ogólnym wzorze 4 w którym R ma wyżej podane znaczenie w obecności substancji wiążącej kwas i alkoholu o wzorze R'HO w którym R¹ ma wyżej podane znaczenie.

Odpowiednimi substancjami wiążącymi kwas w reakcji związku 2 w którym R, R¹, X, Y i Q mają wyżej podane znaczenie z N-halogenoacetylokarbaminianem są na przykład węglany metali alkalicznych takie jak węglan sodowy lub potasowy i trzeciorzędowe zasady organiczne takie jak pirydyna i trójetiloamina. O ile jest to pożądane,

reakcja może przebiegać w środowisku rozpuszczalnika. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są woda, ketony, jak na przykład aceton, metyloetyloketon i metyloizobutyloketon, dioksan; alkohole, takie jak na przykład metanol, etanol i izopropanol; etery, na przykład eter dwuetylowy, eter dwuizopropylowy; rozpuszczalniki węglowodorowe, na przykład eter naftowy, benzen i toluen; chlorowane węglowodory, na przykład chloroform, czterochlorek węgla, dwuchlorometylen i chlorobenzen; amidy i nityle, na przykład dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid i acetonitryl.

Korzystnie wprowadza się w reakcję związek o wzorze 2, w którym R, R¹, X, Y i Q mają wyżej podane znaczenie w postaci soli metalu alkalicznego, na przykład sodu lub potasu, albo soli amonowej.

Związki o wzorze 2 wytwarza się metodami opisanymi w literaturze, na przykład według Chupp i Newallis J. Org. Chem. 27, 3832 (1962), brytyjskiego opisu patentowego Nr 912 747 i według Hoffmann, Kagan i Carfield J.A. C.S. 81, 148 (1959).

Reakcja N-halogenoacetylokarbaminianu ze związkiem o wzorze 4 w którym R ma wyżej podane znaczenie przebiega korzystnie w obecności rozpuszczalnika, którym jest zazwyczaj nadmiar alkoholu o wzorze R¹OH, w którym R¹ ma wyżej podane znaczenie. Korzystną substancją wiążącą kwasy jest węglan metalu alkalicznego, taki jak węglan sodowy lub potasowy, albo trzeciorzędowa zasada organiczna, taka jak pirydyna lub trójetanoloamina.

Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze otoczenia lub w jej pobliżu. Jeśli jest to pożądane, można stosować temperaturę w zakresie 0°–100°C starając się zapobiegać rozkładowi lub przegrupowaniu reagentów lub produktu końcowego.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku posiadają bardzo interesujące działanie biologiczne, szczególnie w porównaniu do pestycydów fosforoorganicznych. Są one bardzo aktywne przy stosowaniu dogłębowym. Silnie działają przeciwko taniśnisiowi krzyżowiaczkowi (*Plutella maculipennis*), wołkowi zbożowemu (*Sitophilus granarium*) i przeciwko mszycy brzoskwinio-ziemniaczanej (*Myzus persicae*). (*Myzus persicae* jest zieloną, ssącą mszycą, która poraża buraki cukrowe i ziemniaki i działa jako przenosiciel żółtego wirusa w burakach cukrowych i rozmaitych chorób wirusowych w ziemniakach, powodując osłabienie zarażonych roślin). Niektóre ze związków o wzorze 1 są szczególnie aktywne przeciwko przedziorkom (*Tetranychus telarius*), które są odporne na mitycydy fosforoorganiczne.

Związki o wzorze 1 działają skuteczniej niż odpowiednie fosforany, przy czym chociaż są zdolne do biologicznego rozkładu, na ogół są bardziej trwałe niż odpowiednie fosforany.

Stwierdzono, że O-metylo-metylofosfonomerkaptotionian S-(N-metoksykarbonylo-N-metylokarbonylometylowy) jest szczególnie toksyczny w stosowaniu doustnym (LD₅₀) 57 mg/kg u szczurów

i posiada korzystny stosunek aktywności owadobójczej do toksyczności dla ssaków.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku stosuje się w środkach szkodnikobójczych jako substancję czynną. Ogólnie środki szkodnikobójcze zawierają związek o właściwościach pestycydowych w połączeniu z odpowiednim nośnikiem lub rozcieńczalnikiem przy czym nośnikiem może być substancja ciekła lub stała, której wybór uzależniony jest od przewidywanego zastosowania (roz-siewanie, opryskiwanie itp.).

Środki szkodnikobójcze w postaci ciekłej obejmują roztwory lub emulsje, które mogą być stosowane jako takie lub po rozcieńczeniu wodą lub innymi rozcieńczalnikami przy czym w takich przypadkach nośnikiem jest rozpuszczalnik lub inna substancja stanowiąca ośrodek w którym zemulgowana jest substancja czynna, a substancje te muszą być niefitotoksyczne w warunkach stosowania. Zazwyczaj środki takie zawierają substancje zwilżające, dyspergatory lub emulgatory. Ciekłe środki szkodnikobójcze mogą również występować w postaci aerozoli w których substancja czynna znajduje się w połączeniu z ciekłym nośnikiem lub propelantem.

Stale preparaty obejmują proszki do opylania i proszki do otrzymywania zawiesin wodnych, granulaty i pastylki oraz pół-stale preparaty, takie jak pasty. Takie preparaty mogą zawierać obojętny materiał stały lub ciekły rozcieńczalnik, takie jak gliny, które same mogą mieć własności zwilżające, albo substancje zwilżające, dyspergujące lub emulgujące; substancje wiążące i /albo powodujące przyczepność. Stale preparaty obejmują także kompozycje do odymiania, w których substancja czynna połączona jest ze stałym składnikiem pirotechnicznym.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku mogą być używane, jeśli jest to pożądane, w mieszaninie z innymi dającymi się mieszać insektycydami i/albo funficydami.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku stosuje się do wytwarzania koncentratów emulsyjnych kilkoma metodami a mianowicie:

1,4 części związku toksycznego miesza się z 10 częściami Lissapolu NX (eter polietylenoglikolu) i rozrabia acetonem do 100 części objętościowych.

2,25 części związku toksycznego, 4 części dodecylobenzenosulfonianu wapnia i 4 części niejonowego emulgatora, rozrabia się benzyną ciężką do 100 części objętościowych.

3,80 części związku toksycznego i 20 części mieszanki emulgatorów niejonowych i anionowych Agrilanu A, (Lankro Chemicals) Limited rozrabia się butanolem do 100 części objętościowych, po czym rozcieńcza się je wodą do pożądanego stężenia.

Środek szkodnikobójczy w postaci granulki przygotowuje się w następujący sposób: tworzy się zawiesinę z 5 g związku toksycznego w 7 g alkoholu dwuacetonowego i miesza dokładnie z 87 g granulki ziemi Pullera o średnicy w granicach 353–840 mikronów, po czym granulki mogą być stosowane wprost do gleby.

Test działania systemicznego przeciwko mszcom za pomocą stosowania doglebowego.

Koncentrat emulsji środka szkodnikobójczego rozcieńcza się wodą do stężenia 500 ppm związku toksycznego, 20 ml tego roztworu pipetuje się na glebę dookoła roślin bobu rosnących w 7,5 cm doniczkach. Roślinę zaraża się mszycą *Aphis fabae* i oszacowuje objawy choroby w 48 godzin po zakażeniu. Rośliny zakaża się bezpośrednio po za-

stosowaniu związku szkodnikobójczego a efekt działania tego związku określa się po 2 dniach. W innym przypadku rośliny zakaża się w 3 dni po zastosowaniu związku szkodnikobójczego a efekt działania określa w 48 godzin później. Jeszcze inne rośliny zakaża się w 5 dni po zastosowaniu związku szkodnikobójczego a efekt działania określono po 48 godzinach. Wyniki podano w tablicy 1.

Tablica 1

Wyniki testów na działania systemicznego na mszycach (*Aphis fabae*)

Związek według przykładu nr	Dawka	% zwalczania po			Dawka	% zwalczania za pomocą dimefoxu*, w % po		
		2 dniach	5 dniach	7 dniach		2 dniach	5 dniach	7 dniach
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I i II	500 ppm	97	100	100	500 ppm	98	100	56
I i II	250 ppm	100	100	99	250 ppm	99	14	0
III	500 ppm	100	100	100				
IV	250 ppm	95	100	95				
V	250 ppm	*67	91	97				
VI	500 ppm	93	100	99	500 ppm	98	100	56
VI	250 ppm	98	90	97	250 ppm	99	48	0
VII	250 ppm	95	99	97				
VIII	250 ppm	99	98	99				
IX	250 ppm	100	100	97	250 ppm	99	48	0
X	250 ppm	100	100	100	250 ppm	99	48	0
XI	250 ppm	99	92	94	250 ppm	100	72	28
XII	250 ppm	100	100	100	250 ppm	99	14	0
XII	100 ppm	100	99	100	100 ppm	2	6	100
XIII	250 ppm	99	100	100	250 ppm	53	2	0
XIV	250 ppm	85	100	100	250 ppm	58	29	3
XV	250 ppm	99	100	99	250 ppm	58	29	3
XVI	250 ppm	93	100	76	250 ppm	58	29	3
XVII	250 ppm	85	100	99	250 ppm	58	29	3
XVIII	250 ppm	*26	100	37	250 ppm	97	33	4
XXI	250 ppm	*69	99	92	250 ppm	97	72	1
XXIII	250 ppm	100	100	97	250 ppm	97	33	4
XXVI	250 ppm	100	100	100	250 ppm	96	60	27
XXVII	100 ppm	100	100	100	250 ppm	97	67	65
XXVIII	100 ppm	100	100	100	250 ppm	97	67	65
XXVIII	50 ppm	98	100	99	250 ppm	24	34	12
XXVIII	3,36 kg/ha	86	100	100	3,36 kg/ha	0	74	58
XXXIII	250 ppm	96	99	84	250 ppm	97	72	1
XXXIV	250 ppm	*1	100	100	250 ppm	97	67	57

* Związki o powolnym działaniu

* Dimefox — tlenek bis ((dwumetyloamino) — fluorofosfiny

Dalsze testy na działanie systemiczne przeciwko mszycom.

1. Zwalczanie mszycy czarnej i zielonej na roślinach ryżu.

Składnik czynny (związek według przykładu I i II) w postaci koncentratu emulsyjnego naniesiono zraszając glebę.

Wyniki były następujące:

Naniesiona dawka kg/ha	% zwalczania
2,24	95% po 24 godzinach
	100% po 48 godzinach
	Ponowne zakażenie w tydzień po naniesieniu
0,58	90% po 24 godzinach
	90% po 24 godzinach
	98% po 48 godzinach
	100% po 6 dniach

2. Zwalczanie zielonej mszycy na roślinach tytoniu.

Związek według przykładów I i II stosowano w postaci granulek, które zagrabiono w glebę — piasek gliniasty. Wyniki były następujące.

Naniesiona dawka kg/ha	% zwalczania po 5 tygodniach
8,96	100
4,48	100

Rośliny były ponownie zakażone mszycami w czasie próby. Nie stwierdzono działania fitotoksycznego na rośliny tytoniu.

3. Zwalczanie zielonej mszycy na roślinach bawełny.

Związek otrzymany według przykładów I i II w postaci przygotowanej z koncentratu emulsyjnego stosowano zraszając glebę. Dla porównania zastosowano także forat — dwumetylo-S-(etylotio-metylo) fosforomerkaptotioian.

Wyniki były następujące:

Naniesiona dawka kg/ha	Liczba żywych mszyc na roślinę po dniach			
	7	10	16	20
2,24	30	8	0	1
1,12	3	21	0	1
0,84	47	30	3	4
forat 2,24	12	25	24	9
forat 1,12	75	105	60	95
próba kontrolna nietraktowana	90	125	80	125

Rośliny były ponownie zakażone mszycami w czasie próby. Nie było działania fitotoksycznego na rośliny bawełny. Próba działania przeciwko mszycom *Aphis fabae* przez stosowanie kontaktowe. Rośliną — żywicielem był bob (*Vicia faba*). Koncentrat środka szkodnikobójczego rozcieńczono wodą, aby otrzymać stężenia 100, 30, 10, 3 i 1 ppm związku toksycznego i zanurzono w nim zakażone rośliny. Procent zwalczonych mszyc oszacowano, po 48 godzinach od zabiegu. W celu porównawczym, przeprowadzono równoległe próby z γ -sześcioclorocykloheksanem.

Wyniki podano w tablicy 2.

Tablica 2

Wyniki testów działania kontaktowego na mszycach (*Aphis fabae*)

Związek według przykładu nr	% zwalczania					% zwalczania za pomocą gamma — HCH* w %		
	100 ppm	30 ppm	10 ppm	3 ppm	1 ppm	100 ppm	30 ppm	10 ppm
I i II	99	99	96	41	3	99	65	45
III	100	99	94	61	16			
IV			83	21	31			
V			72	48	7			
VI	100	100	100	70	68			
VII	98	89	65					
IX			99	60	59			
X			100	99	62			
XI			99	70	49			
XII	100	100	100	100	67			
XIII	100	100	89	92	50	91	34	12
XIV	100	83	37	—	—	91	34	12
XV	100	99	86	—	—	91	34	12
XVI	100	96	53	—	—	91	34	12
XVII	—	—	100	84	26	96	63	4
XVIII	100	100	91	—	—	91	34	12
XIX	99	89	95	—	—	91	34	12
XX	99	98	89	—	—	91	34	12

Związek według przykładu nr	% zwalczania					% zwalczania za pomocą gamma — HCH* w %		
	100 ppm	30 ppm	10 ppm	3 ppm	1 ppm	100 ppm	30 ppm	10 ppm
XXII	100	100	88	—	—	98	14	4
XXIII	100	100	93	—	—	91	34	12
XXIV	99	100	99	—	—	98	14	4
XXV	100	96	86	—	—	98	14	4
XXVI	100	100	97	—	—	99	33	6
XXVII	—	—	100	99	99	99	60	9
XXVIII	100	100	100	99	70	99	60	9
XXIX	100	100	99	9	—	82	34	6
XXX	100	100	94	—	—	100	95	15
XXXI	100	100	100	—	—	100	100	65
XXXIII	100	100	93	—	—	98	14	4
XXXIV	100	100	99	—	—	98	14	4
XXXIX	98	66	70	—	—	99	33	6

* gamma — HCH = gamma izomer 1,2,3,4,5,6 — heksachlorocykloheksanu.

Test na działanie przeciwko mszycy brzoskwi-
niowo-ziemniaczanej (*Myzus persicae*) przez sto-
sowanie kontaktowe.

Mszyce brzoskwiowo-ziemniaczane (*Myzus per-
sicae*) były odporne na dimetoat — dwumetylo S-
(N-metylokarbamoilometylo)fosforomerkaptotio-
nian. Koncentrat środka szkodnikobójczego rozcieńczono

wodą, tak aby otrzymać stężenia związku toksycz-
nego 100, 30 i 1 ppm i zastosowano zanurzając
w nim rośliny rzepaku (*Brassica napus*). Procent
zwalczonych mszyc oszacowano po 24 godzinach.
W celach porównawczych użyto Gamma — sze-
ścioclorocykloheksan. Wyniki podano w tablicy 3,
która zawiera także wyniki dla demeton-metylu,
dimetoatu i malationu.

Tablica 3

Test na działanie kontaktowe na mszycę brzoskwiowo-ziemniaczaną (*Myzus persicae*)

Związek według przykładu nr	% zwalczania					% zwalczania za pomocą Gamma-HCH		
	100 ppm	30 ppm	10 ppm	3 ppm	1 ppm	100 ppm	30 ppm	10 ppm
I i II	100	100	58	—	—	100	73	9
VI	100	100	100	50	25	100	87	22
XII	100	100	57	—	—			
XXI	100	100	44	—	—	100	46	18
XXII	100	100	79	9	—	100	46	18
XXIV	100	100	96	—	—	100	46	18
XXV	100	100	100	—	—	100	46	18
XXVI	100	100	100	—	—	100	73	9
XXVII	100	100	100	94	44	100	73	9
XXVIII	100	100	6	—	—	100	73	9
XXIX	100	100	100	—	—	100	73	9
XXXI	100	100	50	—	—	100	85	32
XXXIII	100	100	97	—	—	100	46	18
XXXIV	100	100	100	50	25	100	87	22
Demetonmetyl ¹⁾	100	24	5	—	—			
Dimetoat ²⁾	69	—	—	—	—			
Malation ³⁾	2	—	—	—	—			

1) mieszanina demetonu-O-metylo [2-/etylotio/etylo dwumetylo fosforofotianu i demetonu-S-metylo : S-[2-/etylotio/e-
tylo] dwumetylofosforotioianu

2) dwumetylo S-(N-metylokarbamoilometylo)fosforomerkaptotioian

3) S-[1,2-dwu/etoksylkarbonylo/etylo] dwumetylofosforemerkaptotioian

11

Test na trwałość działania systemicznego przeciwko mszycy brzoskwiniowo-ziemniaczanej (*Myzus persicae*).

Związek toksyczny stosowano na glebę jako wodną zawiesinę o stężeniu 250 ppm. Rośliną żywicielem była kapusta chińska. Mszycę *Myzus persicae* umieszczono na roślinach po 1 do 30 dni po zabiegu.

Dla celów porównawczych prowadzono równoległą próbę z dimefoksem tlenek bis (dwumetyloamino)fluorofosfiny. Wyniki podano w tablicy 4.

Tablica 4

Mszyca brzoskwiniowo-ziemniaczana (*Myzus persicae*) — test na trwałość w glebie

Zabieg za pomocą związku	% zwalczania dni - po zabiegu	
	1	30
Dimefoks	99	7
Przykład I i II	97	76
Przykład VI	91	95
Przykład VII	—	100
Przykład XII	—	100
Przykład XVIII	—	100
Przykład XLIV	—	100

Testy ogrodowe na działanie przeciwko mszycom.

1. Rośliny buraka cukrowego spryskano wodną zawiesiną związku toksycznego o stężeniu 200 ppm. Całkowitą ilość mszyc na 6 roślinach liczono po 5 dniach i 18 dniach. Wyniki były następujące:

Związek	Całkowitą ilość mszyc na 6 roślinach po	
	5 dniach	18 dniach
Przykład I i II	2	2
Przykład XII	0	0
Dementon-metyl	2	29
Kontrola nietraktowana	39	57

2. Zielone jabłka opryskane wodną zawiesiną związku otrzymanego według przykładu I i II o stężeniu 200 ppm, dzięki czemu zwalczono wszystkie mszyce, podczas gdy na nietraktowanej próbie kontrolnej liczba mszyc wzrosła o 14% w czasie między zabiegiem a oznaczeniem.

3. Związek otrzymany według przykładu I i II poddano badaniu na działanie przeciwko *Rhopalosiphum insertum* — mszycom żerującym na drzewach owocowych przed rozwojem pączków.

Stosowano go przed rozwinięciem pączków w wodnej zawiesinie o stężeniu 200 ppm związku toksycznego. Dla porównania przeprowadzono próbę z dimeatoatem. Wyniki oszacowano w 5 i 25 dni po zabiegu.

12

Uzyskano następujące wyniki:

Związek według	% zakażonych pąków		
	przed zabiegiem	po zabiegu 5 dni	26 dni
przykładu I i II	79	7	35
Dimetoat	88	40	94
Próba kontrolna nietraktowana	86	90	95

Tablica 5

Wyniki testów na działanie kontaktowe na przędziorki (*tetranychus telarius*)

Związek według przykładu nr	% zwalczania nieodpornych pajęczków			% zwalczania odpornych pajęczków		
	100 ppm	30 ppm	10 ppm	100 ppm	30 ppm	10 ppm
I i II	100	99	98	100	100	94
III	100	98	76	63	29	50
IV	100	89	81	96	65	50
V	—	100	100	100	82	78
VI	100	100	93	100	84	44
VII	100	100	100	98	99	65
VIII	99	92	66	71	56	45
IX	100	99	100	100	98	93
X	100	100	98	—	100	92
XI	100	91	91	95	77	52
XII	100	100	96	100	98	87
XIII	100	95	85	98	75	64
XIV	100	98	95	98	95	61
XV	100	100	99	—	99	89
XVII	98	95	62			
XVIII	99	93	92			
XIX	100	95	84	91	83	74
XX	96	93	92			
XXIII	99	99	97			
XXIV	99	90	84			
XXV	99	94	77			
XXVII	100	100	97			
XXVIII	100	100	92	100	93	83
XXIX				94	92	94
XXX	97	83	57			
Mekar-bam ¹⁾	93	86	62			
Paration ²⁾	—	78	—			

1) S-(N-etoksykarbonylo-N-metylokarbamodimetylo)fosforemerkaptotioanian

2) dwumetylo-4-nitrofenylo fosforotioanian

Test na działanie przeciwko przędziorkowi chmielowcowi *Tetranychus telarius* przez zastosowanie kontaktowe.

Zbadano obie odmiany przędziorka chmielowca: odporną na szradan i nieodporną, rośliną-żywicielem była karłowata fasola, środek szkodnikobójczy наносzono przez zanurzenie roślin w wodnej zawiesinie środka o stężeniach 100, 30 i 10 ppm związku toksycznego. Procent zwalczonych osobników oszacowano każdorazowo po 48 godzinach.

Porównawczą próbę przeprowadzono z mekarbamem i parationem. Wyniki podano w tablicy 5.

W dalszych seriach podobnych testów przeznaczonych dla porównania działania przez stosowanie kontaktowe związku otrzymanego według przykładu I i II ze znanymi insektycydami otrzymano następujące wyniki (tablica 6).

Tablica 6

Test działania kontaktowego na przedziorka chmielowca (*Tetranychus telarius*)

Związek	% zwalczania przy stężeniu ppm					
	Nieodporne przedziorki			Odporne przedziorki		
	100	30	10	100	30	10
Związek według I i II	100	96	93	100	100	94
Azinfeks-metyl	100	95	95	80	58	44
Dementon-metyl	100	98	97	59	60	44
Dimetoat	—	—	—	61	43	42
Malation	95	95	43	47	32	25
Mekarborn	100	96	96	94	83	22
Paration	91	89	87	43	9	—
Fenkaptom ¹⁾	100	99	99	83	86	74
Szradan ²⁾	76	—	—	38	—	—

1) S-(2,5-dwuchlorofenylo)-dwuetylofosfonomerkaptotonian

2) bezwodnik bis-N,N,N',N'-czterometylofosforodwuamidowy

Badano nieodporną odmianę przedziorka chmielowca (*Tetranychus telarius*); rośliną-żywciolem była karłowata fasola. Rośliny zakażano i 24 godziny później stosowano truciznę do gleby w stężeniach 300, 100, 30 i 10 ppm. Procentowe zwalczenie szacowano w 48 godzinach po zabiegu.

Wyniki były następujące:

Związek	% zwalczania przy stężeniu ppm			
	300	100	30	10
z przykładu XV	—	100	93	68
Dimefoks	97	90	65	10

Test działania przeciwko Tantnisowi krzyżowiaczkowi (*Plutella maculipennis*) przez stosowanie kontaktowe.

Rzepak (*Brassica napus*) zanurzono w wodnej zawieszynie związku toksycznego o stężeniach 100, 30 i 10 ppm. Kiedy rośliny wyschły, zakażono je larwami tantnisa krzyżowiaczka (*P. maculipennis*), które w wyniku tego zakażono kontaktowo i przez

przewód pokarmowy. Procent zwalczonych osobników oszacowano w 48 godzin po zakażeniu. Wyniki podano w tablicy 7.

Testy na działanie przeciwko chrząszczom przez stosowanie kontaktowe.

Tablica 7

Test na działanie kontaktowe na tantnisa krzyżowiaczka (*Plutella maculipennis*)

Związek według przykła- du nr	% zwalczania			% zwalczania za pomocą		
	100 ppm	30 ppm	10 ppm	100 ppm	30 ppm	10 ppm
I i II	100	100	—			
III	100	100	28			
IV	100	89	5			
V	100	100	70			
VI	100	75	28			
VIII	90	100	63			
IX	94	89	63			
X	100	82	43			
XIII	98	75	64			
XVII	95	100	80	95	89	—
XVIII	100	100	100	100	100	80
XIX	100	100	85	95	89	—
XX	100	100	100	100	100	—
XXV	100	94	10	95	26	—
XXXIII	100	100	28	95	26	—

Trzy gatunki chrząszczy — wołka zbożowego (*Sitophilus granarius*) żączkę warzuchówkę (*Phaedon cochleariae* — owady dorosłe) i trójszyka (*Tribolium*) — traktowano związkami otrzymanymi sposobem według wynalazku w stężeniach 300, 100 i 30 ppm, przy pomocy mikrostrzykawki. Procent zwalczonych chrząszczy oszacowano po 1 tygodniu od zabiegu w przypadku wołka zbożowego i po 30 dniach od zabiegu w przypadku żączki warzuchówki i trójszyka. Równoległe próby przeprowadzono z mekarbamem. Wyniki podano w tablicy 8.

Tablica 8

Testy na zwalczanie chrząszczy (Coleoptera)

1. Wołek zbożowy (*Sitophilus granarius*)

Związek z przykła- du nr	% zwalczania			% zwalczania za pomocą mekarbaru		
	30 ppm	100 ppm	30 ppm	300 ppm	100 ppm	30 ppm
I i II	100	92	12	100	76	—
III	100					
IV	100					
V	100					
VI	100	100	88	100	76	—
XI	100	100	96	100	48	—
XIII	100	100	71	100	33	—

2. Żaczka warzuchówka (*Phaedon cochloriae*)

Związek z przykładu nr	% zwalczania				% zwalczania za pomocą mekarbamu	
	300 ppm	100 ppm	30 ppm	10 ppm	100 ppm	30 ppm
I i II	100	100	20	10	50	70
V	100	50	—	—	50	0
VI	100	100	—	—	50	0
IX	100	100	—	—	—	—
X	100	100	—	—	—	—
XII	100	100	100	—	100	30
XIII	100	100	40	10	60	10
XXI	100	70	—	—	60	40
XXVII	100	100	100	90	20	0
XXIX	100	100	70	—	20	0

3. Trojszyk (*Tribolium*)

Związek z przykładu nr	% zwalczania		% zwalczania za pomocą mekarbamu		
	300 ppm	100 ppm	30 ppm	300 ppm	100 ppm
I i II	100	88	0	72	64
III	96	76	16	72	64
IV	96	84	24	72	64
VI	92	80	64	72	64
IX	100	100	88	68	60
XIII	100	80	0	48	36
XV	92	84	72	48	20
XVII	100	52	0	64	40
XXVII	100	100	36	48	28

Testy na działanie przeciwko musze domowej (*Musca domestica*) za pomocą stosowania kontaktowego.

Truciznę наносzono mikrostrzykawką (stosowanie miejscowe) w stężeniach 300, 100, 30 i 10 ppm. Procent zwalczonych mszyc oszacowano w 48 godzin po zabiegu. Wyniki podano w tablicy 9, zawierającej także wyniki równoległych prób przeprowadzonych z k mekarbamem.

Tablica 9

Test na działanie kontaktowe na muchę domową

Związek według przykładu nr	% zwalczania			% zwalczania za pomocą mekarbamu		
	300 ppm	100 ppm	30 ppm	10 ppm	100 ppm	30 ppm
I i II	100	30	—	—	25	—
III	100	100	—	—	—	—
V	100	0	—	—	—	—
VIII	100	100	—	—	20	—
IX	—	100	100	95	90	55
XI	—	100	100	—	95	60
XII	—	100	100	—	100	40
XV	—	100	100	—	45	20
XXIII	—	100	100	—	100	75
XXVII	—	100	100	—	95	60
XXIX	100	100	—	—	100	40

Test na działanie przeciwko *Dysdercus* za pomocą stosowania kontaktowego.

Środek szkodnikobójczy наносzono na dorosłe owady *Dysdercus intermedius* za pomocą mikrostrzykawką w stężeniach 100, 30 i 10 ppm związku toksycznego.

Procentowe zwalczenie oszacowano po 3 dniach. Równoległe próby przeprowadzono z mekarbamem. Wyniki zamieszczono w tablicy 10.

Test na działanie przeciwko drutowcom (*Agriotes*).

Środek szkodnikobójczy stosowano na suchą glebę pod postacią wodnej zawiesiny o stężeniu związku toksycznego 3 ppm i dokładnie wymieszano, a następnie umieszczono w glebie larwy drutowców (*Agriotes*). Równoległe próby przeprowadzono z gamma- sześciochlorocykloheksanem. Procent zwalczonych larw oszacowano w 4 tygodnie po zabiegu; wyniki podano w tablicy 11.

Tablica 10

Test na działanie kontaktowe na *Dysdercus*

Związek według przykładu nr	% zwalczania			% zwalczania za pomocą mekarbamu	
	100 ppm	30 ppm	10 ppm	100 ppm	300 ppm
I i II	44	—	—	—	100
VI	44	—	—	—	100
XIII	—	100	—	100	89
XV	—	—	100	100	90
XXVII	100	—	—	90	50

Tablica 11

Test na działanie na larwy drutowców (*Agriotes*)

Związek przykładu nr	% zwalczania przy stężeniu 5 ppm	% zwalczania za pomocą gamma-HCH
VI	100	87,5
VII	100	87,5
XVII	100	87,5
XVIII	100	87,5
XXIX	100	87,5

Test na działanie przeciwko bielinkowi kapustnikowi (*Pieris brassicae*) przez stosowanie kontaktowe.

Związek toksyczny otrzymany sposobem według przykładu VI stosowano na gąsiennice bielinka kapustnika (*Pieris brassicae*) w stężeniu 250 ppm. Dla celów porównawczych przeprowadzono równoległą próbę z 375 ppm karbarylu. Liczbę pozostałych przy użyciu gąsiennic oszacowano w 3 dni po zabiegu.

Zabieg	Średnia ilość gąsienic po 3 dniach
Związek według przykładu VI 250 ppm	2,5
Karbaryl* 375 ppm	10,5
Próba kontrolna nie-traktowana	66,75

* N-metylokarbimian-1-naftylowy.

Test na działanie przeciwko nicieniom (Nematodes).

Wypróbowano działanie związku z przykładu I i II przeciwko mątwikowi korzeniowemu. Roślinami-żywicielami były: tytoń i pomidor. Związek toksyczny stosowano pod postacią dwóch form użytkowych: granulę z ziemi Fullera, na których został zaabsorbowany związek toksyczny rozpuszczalny w alkoholu dwuacetonowym i ziarnistej (corn cob) postaci środka szkodnikobójczego. Środek szkodnikobójczy zagrabiono do gleby przed sadzeniem. Z wyjątkiem przypadków zaznaczonych w podanej niżej tabeli stosowano dwu tygodniowy okres odczekania przed sadzeniem. Wyniki podano w następującej tabeli, w której indeks zwalczania mątwika korzeniowego dotyczy skali, na której 0 oznacza całkowite zwalczenie niecieni, a 5 oznacza brak działania.

Związek chronił: rośliny tytoniu przy dawkach 8,96 i 4,48 kg/ha, ale powodował lekkie oparzenie czubków roślin pomidora, jakkolwiek rośliny pomidora miały dobrą wielkość, kolor i rozwój korzeni. Związek zwalczał także mszyce na roślinach przez działanie systemiczne.

Dalsze testy laboratoryjne na działanie owadobójcze.

Użyto następujących owadów testowych:

kleszcza — *Deophilus decoloratus*, muchę plujkę odpowiedzialną za porażenie owiec — *Lucilia sericata*, komara przenoszącego żółtą febrę — *Aedes aegypti*, muchę domową — *Musca domestica*. Każdy owad powodował konieczność następującego odmiennego sposobu badania:

1. *Boophilus decoloratus* — larwy kleszcza trzyma się 24 godziny w ścisłym zetknięciu z 0,1% roztworem badanej substancji absorbowanym na bibule filtracyjnej, po tym czasie oblicza się śmiertelność.

2. Przeprowadza się dwa testy z *Lucilia sericata*, oba przy użyciu formy larwalnej w I-szym

	Stężenie składnika aktywnego kg/ha	Postać środka szkodnikobójczego	Indeks zwalczania mątwika korzeniowego
5	28	granulowana	0,5
	22,4	granulowana	0,0
	11,2	granulowana	0,05
	8,96	granulowana	0,8
10	22,4	ziarnista	0,05
	11,2	ziarnista	0,0
	8,96	ziarnista	0,26
	4,48	ziarnista	0,9
15	8,96	ziarnista	0,7*
	4,48	ziarnista	0,9*

*) rośliny mątychmiast po zastosowaniu środka szkodnikobójczego.

20 stadium rozwoju. W pierwszym teście, stosując metodę „in vitro”, larwy wystawia się na działanie 0,1% roztworu absorbowanego na zwitkach surowej bawełny, dając jako podłoże surowicę końską. Oszacowania dokonuje się po 24 godzinach.

25 Druga metoda wymaga wywołania złożenia jaj przez muchę na świnkach morskich, którym wtedy związek badany podaje się doustnie. Działanie systemiczne określa się przez oznaczenie czasu potrzebnego na odpadnięcie larwy z porażonego zwierzęcia.

30 3. Związki przebadane przeciwko niedojrzałym owadom *Aedes aegypti*; larwy w trzecim lub czwartym stadium rozwoju w wodzie traktowano 10 ppm związku na 24 godziny.

35 4. Użyto do badania samice muchy domowej (*Musca domestica*), (samce są bardziej wrażliwe). Otrzymały one miejscowo dawkę 1 µl 0,1% roztworu. Śmiertelność oszacowano po 24 godzinach. Wyniki badań różnych związków otrzymywanych sposobem według wynalazku na czterech wyżej wymienionych owadach podano w tabeli 12.

40 50 Dobre wyniki zwalczania śmietki kapuścianej (*Hylemyia brassicae*) otrzymano, kiedy rośliny kapusty traktowano granulowanym środkiem szkodnikobójczym zawierającym 5% związku otrzymanego według przykładu XVII lub przykładu XVIII, użytą w dawce 1 g granulę na roślinę. Dobre wyniki zwalczania otrzymano również przez zastosowanie zraszania za pomocą 70 ml rozcieńzonego związku toksycznego (25% koncentrat emulsyjny rozcieńczano do stężenia 500 ppm).

Tablica 12

Związek według przykładu nr	<i>Boophilus</i> larwy LD ₅₀	<i>Lucilia</i> larwy LD ₅₀	<i>Aedes</i> owady dorosłe LD ₅₀	<i>Aedes</i> larwy LD ₅₀	Mucha LD ₅₀
I	0,001% 0,001% 0,001%	0,0002% 0,0002% 0,0003%	0,003% 0,004%	0,07 ppm	0,003% 0,0014%
IV	0,0006% 0,001%	0,0004%	0,02%	<0,16 ppm	0,001% 0,0008%

Związek według przykłady nr	Boophilus larwy LD ₅₀	Lucilia larwy LD ₅₀	Aedes owady dorosłe LD ₅₀	Aedes larwy LD ₅₀	Mucha LD ₅₀
XXIII	0,01 ⁰ / ₀ 0,01 ⁰ / ₀	0,002 ⁰ / ₀ 0,002 ⁰ / ₀ 0,001 ⁰ / ₀	0,17 ⁰ / ₀	0,22 ppm	0,003 ⁰ / ₀
XXVIII	0,04 ⁰ / ₀	0,004 ⁰ / ₀ 0,004 ⁰ / ₀ 0,001 ⁰ / ₀	0,07 ⁰ / ₀	0,32 ppm	<0,01 ⁰ / ₀
XXIX	0,0006 ⁰ / ₀ 0,001 ⁰ / ₀	0,0002 ⁰ / ₀ 0,0002 ⁰ / ₀	0,01 ⁰ / ₀	0,06 ppm	0,004 ⁰ / ₀

Związki otrzymane według przykładu VI i XII dawały ponadto dobre wyniki zwalczania śmietki kapuścianej.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady. W przykładach tych podano temperatury w stopniach Celsjusza, a części są częściami wagowymi, o ile nie zaznaczono inaczej. Jeżeli w opisie występują części wagowe i części objętościowe razem, to podano je w stosunku: gramy do cm³.

Przykład I. Otrzymywanie O-metylo-metylofosfonomerkaptotioianu S-(N-metoksykarbonylo-N-metylokarbamylometylowego) na drodze reakcji przedstawionej schematem 1.

Do roztworu karbaminianu N-chloroacetylo-N-metylowego (24,9 g 0,15 mola) w acetonie (40 ml) dodano dwumetylofosfonomerkaptotioianu potasowego (30 g, 0,165 mola, o temperaturze topnienia 180°C) w acetonie (140 ml). Reakcja była słabo egzotermiczna. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono na 1 dzień w temperaturze pokojowej, odsączono chlorek potasowy (11,2 g, teoretycznie 11,21 g) i przesącz destylowano z łaźni parowej pod ciśnieniem 10–20 mm Hg. Pozostałość rozpuszczono w eterze i odmyto wodą. Roztwór eterowy suszono bezwodnym siarczanem sodowym i destylowano w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 0,8 mm Hg do otrzymania jako pozostałości białego oleju (38,95 g, 95,9⁰/₀), n_D^{20} 1,5485 (Znaleziono: N — 5,3⁰/₀; P — 11,25⁰/₀; S — 23,8⁰/₀. C₇H₁₄NPO₄S₂ odpowiada zawartości: N — 5,16⁰/₀; P — 11,44⁰/₀; S — 23,6⁰/₀). Olej destylował w temperaturze 172–174° pod ciśnieniem 2,5 mm Hg, otrzymany produkt posiadał współczynnik załamania światła n_D^{20} 1,5475.

Przykład II. Otrzymywanie O-metylo-metylofosfonomerkaptotioianu S-(N-metoksykarbonylo-N-metylokarbamylometylowego) na drodze reakcji przedstawionej schematem 2.

Siarczek metylotiofosfinowy (11,0 g, 0,01 mola) wytworzony metodą P.E. Nowallis, J.P. Chupp o L.C.D. Groenwaghe, J.Org.Chem. 27, 3829 (1962) rozpuszczono w metanolu (30 ml). Reakcja ta jest egzotermiczna. Do otrzymanego roztworu dodano bezwodnego węgla sodowego (5,3 g 0,1 gramo-równoważnika).

Nastąpiło wtedy silne wydzielanie się dwutlenku węgla. Dodano roztworu N-chloroacetylo-N-metylokarbaminianu metylowego (15,7 g, 0,095 mola) w

acetonie i mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut. Odsączono wytrącony osad i przesącz ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu dalszych 30 minut. Metanol i aceton oddestylowano, pozostałość rozpuszczono w eterze i przemyto 0,5 n roztworem węgla sodowego, a następnie wodą. Eterowy roztwór oddzielono i suszono bezwodnym siarczanem sodowym (Na₂SO₄). Suchy roztwór destylowano w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 2 mm Hg do otrzymania jako pozostałości żółtego oleju stanowiącego produkt reakcji (24,05 g, 93,4⁰/₀), n_D^{20} 1,5460.

Przykład III. Otrzymywanie O-metyloetylofosfonomerkaptotioianu S-(N-metoksykarbonylo-N-metylokarbamylometylowego) na drodze reakcji przedstawionej schematem 3.

Ten związek, wytworzony metodą według przykładu I z tą różnicą, że użyto O-metyloetylofosfonomerkaptotioianu potasowy, destylował w temperaturze 151°C pod ciśnieniem 0,65 mm Hg, n_D^{20} 1,5438 (Znaleziono: S — 22,3⁰/₀; związkowi C₈N₁₆NO₄PS₂ odpowiada zawartość S — 22,45⁰/₀).

Przykład IV. Otrzymywanie O-metylo-etylofosfonomerkaptotioianu S-(N-etoksykarbonylo-N-metylokarbamylometylowego) na drodze reakcji przedstawionej schematem 4. Ten związek wytworzony metodą według przykładu III z tą różnicą, że użyto N-chloroacetylo-N-metylokarbaminianu etylowego, destylował w temperaturze 144°C pod ciśnieniem 0,3 mm Hg, n_D^{20} 1,5340 (Znaleziono: S — 21,5⁰/₀. Związkowi C₉H₁₈NO₄PS₂ odpowiada zawartość S—21,4⁰/₀).

Przykład V. Otrzymywanie O-etylometylofosfonomerkaptotioianu S-(N-etoksykarbonylo-N-metylokarbamylometylowego) na drodze reakcji przedstawionej schematem 5.

Ten związek, wytworzony metodą według przykładu IV z tą różnicą, że użyto O-etylometylofosfonomerkaptotioianu potasowego; destylował on w temperaturze 138–139°C pod ciśnieniem 0,25 mm Hg, n_D^{20} 1,5300 (Znaleziono: S — 21,3⁰/₀, dla C₉H₁₈NO₄PS₂. Zawartość S — 21,4⁰/₀).

Przykład VI. Otrzymywanie O-etylo-etylofosfonomerkaptotioianu S-(N-etoksykarbonylo-N-metylokarbamylometylowego) na drodze reakcji przedstawionej schematem 6.

Ten związek, wytworzony metodą według przykładu IV z tą różnicą, że użyto dwuetylofosfonomerkaptotio-
nianu potasowego i mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin, destylował w temperaturze 145–146°C pod ciśnieniem 0,35 mm Hg, n_D^{20} 1,5270 (Znaleziono: S — 20,47%, dla $C_{10}H_{20}NO_4PS_2$ S — 20,45%).

Przykład VII. Otrzymywanie O-etylo-etylofosfonomerkaptotio-
nianu S-(N-etoksykarbonylo-N-etylokarbamylometylo-
wego) na drodze reakcji przedstawionej schematem 7.

Ten związek, wytworzony metodą według przykładu VI z tą różnicą, że użyto N-chloroacetylo-
N-etylokarbaminianu etylowego, destylował w temperaturze 144°C pod ciśnieniem 0,25 mm Hg, n_D^{20} 1,5215. (Znaleziono: S — 19,8%, dla $C_{11}H_{22}NO_4PS_2$ zawartość S — wynosi 19,6%).

Przykład VIII. Otrzymywanie O-metylo-etylofosfonomerkaptotio-
nianu S-(N-metoksykarbonylokarbamylometylo-
wego) na drodze reakcji przedstawionej schematem 8.

Ten związek wytworzono z dwumetylofosfonomerkaptotio-
nianu potasowego i N-chloroacetylokarbaminianu metylo-
wego stosując warunki opisane w przykładzie I. Do oleju otrzymanego po usunięciu rozpuszczalnika dodano eteru, potem wody, a następnie chloroformu. Oddzielono warstwą wodną, a roztwór chloroformowy suszono nad siarczanem sodowym. Przez odparowanie chloroformu otrzymano ciało stałe. Związek otrzymano jako białe płytki o temperaturze topnienia 108,5–109,5°C (Krystalizowano z toluenu). Znaleziono: P — 12,0%, dla $C_6H_{12}NO_4PS_2$ zawartość P wynosi 12,0%.

Przykład IX. Otrzymywanie O-metylo-metylofosfonotio-
nianu (N-metoksykarbonylo-N-metylokarbamylometylo-
wego). O-metylo-metylofosfonotio-
nian potasowy (6,9 g, 0,042 mola) w acetonie (30 ml) miesza-
no z N-chloroacetylo-N-metylokarbaminianem metylo-
wym (6,62 g, 0,04 mola) w acetonie (10 ml). Mieszaninę pozostawiono w tempe-
raturze pokojowej w ciągu 3 dni. Odsączono osad (2,97 g, teoretycznie chloru potasowego 2,98 g), a przesącz ogrzewano pod ciśnieniem 10–20 mm Hg na łaźni parowej. Pozostałość rozpuszczono w chloroformie i przemyto małą ilością wody. Roztwór chloroformowy oddzielano, suszono bezwodnym siarczanem sodowym (Na_2SO_4) i ogrzewano w temperaturze 20°C pod ciśnieniem 2 mm Hg do uzyskania brunatnego oleju (9,6 g), który prze-
destylowano. Produkt ma temperaturę wrzenia 144–146°C pod ciśnieniem 0,5 mm Hg, n_D^{20} 1,5080 (Znaleziono: S — 12,1% dla $C_7H_{14}NO_5PS$ zawartość S wynosi 12,55%).

Przykład X. Otrzymywanie O-etylo-metylofosfonotio-
nianu (N-etoksykarbonylo-N-metylokarbamylometylo-
wego).

Ten związek, wytworzony metodą według przykładu I z tą różnicą, że użyto O-etylo-metylofosfonotio-
nianu potasowego i N-chloroacetylo-N-metylokarbaminianu etylowego, destyluje w temperaturze 130°C pod ciśnieniem 0,3 mm Hg, n_D^{20} 1,4958 (Znaleziono: S — 11,1%, dla $C_9H_{18}NO_5PS$ zawartość S — 11,3%).

Przykład XI. Otrzymywanie O-metyloetylofosfonotio-
nianu (N-etoksykarbonylo-N-metylokarbamylometylo-
wego).

Ten związek wytworzony metodą według przykładu I z tą różnicą, że użyto O-metyloetylofosfonotio-
nianu potasowego i N-chloroacetylo-N-metylokarbaminianu etylowego, destylował w temperaturze 140°C pod ciśnieniem 0,25 mm Hg, n_D^{20} 1,4990 (Znaleziono: S — 11,2% dla $C_9H_{18}NO_5PS$ zawartość siarki wynosi 11,2%).

Przykład XII. Otrzymywanie O-etylo-etylofosfonotio-
nianu (N-metoksykarbonylo-N-metylokarbamylometylo-
wego).

Do roztworu O-etylo-etylofosfonotio-
nianu potasowego (24,0 g, 0,125 mola) w acetonie (200 ml) dodano N-chloroacetylo-N-metylokarbaminianu metylo-
wego (20,7 g, 0,125 mola) w acetonie (50 ml). Zachodziło natychmiastowe wytrącanie się chloru potasowego. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną na łaźni parowej w ciągu 4½ godzin i sączono. Aceton oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 50–60° a pozostały olej rozpuszczono w benzynie (100 ml). Benzenowy roztwór przemyto 2 n roztworem węgla-
nu sodowego (20 ml), następnie 1% roztworem chloru sodowego (20 ml), suszono nad bezwodnym siarczanem sodowym i benzen oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 50–60°C. Pozostały olej ważył 33,2 g (94% wydajności) i destylował w temperaturze 140°C pod ciśnieniem 0,3 mm Hg, n_D^{20} 1,4985 (Znaleziono: S — 11,3% dla $C_9H_{18}NO_5PS$ zawartość S — 11,3%).

Przykład XIII. Otrzymywanie O-etylo-etylofosfonotio-
nianu (N-etoksykarbonylo-N-metylokarbamylometylo-
wego).

Ten związek, wytworzony metodą według przykładu I z tą różnicą, że użyto dwuetylofosfonotio-
nianu potasowego i N-chloroacetylo-N-metylokarbaminianu etylowego, destylował w temperaturze 142°C pod ciśnieniem 0,3 mm Hg, n_D^{20} 1,4930 (Znaleziono: S — 10,76% dla $C_{10}H_{20}NO_5PS$ zawartość S wynosi 10,77%).

Następujące związki wytworzono zgodnie ze sposobem według przykładu I, używając odpowiednich materiałów wyjściowych:

Przykład nr	Związek	Temperatura wrzenia/ /mm Hg	n _D ²⁰	Wzór czą- steczkowy	Wyniki analizy			
					Znaleziono		Wyliczono	
					P	S	P	S
1	2	3	4	5	6	7	8	9
XIV	O-metylo-metylo-fosfono- merkaptotionian S-(N-meto- ksybarkonylo-N-etylo-kar- bamylometylowy)	139—140°/0,3	1.5385	C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS ₂		22,65		22,46
XV	O-metylo-metylo-fosfonotio- nian N-metoksykarbonylo- N-etylokarbamylometylowy	135—136°/0,3	1.4999	C ₈ H ₁₆ NO ₅ PS		12,00		1,90
XVI	O-metylo-metylofosfonomer- kaptotionian S-(N-etoksy- karbonylo-N-metylokarba- mylometylowy	139—140°/0,2	1.5368	C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS ₂		22,25		22,46
XVII	O-propylo-etylofosfono-mer- kaptotionian- S-(N-metoksy- karbonylo-N-metylokarba- mylometylowy)	132—3°/0,3	1.5305	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS ₂		20,45		20,45
XVIII	O-propyloetylo-fosfonomer- kaptotionian S-(N-etoksy- karbonylo-N-metylokarba- mylometylowy)	132—2°/0,15	1.5221	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS		19,43		19,57
XIX	O-butyloetylofosfonomer- kaptotionian S-(N-metoksy- karbonylo-N-metylokarba- mylometylowy	160—1°/0,3	1.5256	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS ₂		19,79		19,57
XX	O-butyloetylo-fosfonomer- kaptotionian S-(N-etoksy- karbonylo-N-metylo-karba- mylometylowy)	161—2°/0,2	1.5188	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS ₂		18,70		18,77
XXI	O-alliloetylofosfonomerkap- totionian S-(N-metoksykar- bonylo-N-metylo-karbamy- lometylowy)	158—9°/0,25	1.5418		10,0		10,0	
XXII	O-alliloetylofosfonomerkap- totionian S-(N-etoksykarbo- nylo-N-metylo-karbamylo- metylowy)	161—2°/0,2	1.5319			19,8		19,7
XXIII	O-metylo-metylofosfonotio- nian N-metoksykarbonylo- karbamylometylowy	Temperatura topnienia 144—6°	Białe słupki z ace- tonu	C ₆ H ₁₂ NO ₅ PS	12,90		12,86	
XXIV	O-2-chloroacetylo-etylofos- fonomerkaptotionian- S-(N- metoksykarbonylo-N-mety- lo-karbamylometylowy)		1.5461			19,8		19,2
XXV	O-2-chloroetylo-etylofosfono- merkaptotionian S-(N-eto- ksykarbonylo-N-metylokar- bamylometylowy		1.5329			18,3		18,4
XXVI	O-metylo-metylofosfonotio- nian N-metoksybarbonylo- -karbamylometylowy		1.5039 czerwony olej	C ₈ H ₁₆ NO ₅ PS	11,7		11,5	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
XXVII	O-etylometylofosfonotionian (N-metoksykarkonylo-N-metylokarbamylometylowy)	134—135°/0,3	1.4998	C ₈ H ₁₆ NO ₃ PS		11.9		11.9
XXVIII	O-propylometylofosfonomer- kaptotionian S-(N-metoksy- karbonylokarbamylomety- lowy)	Temperatura topnienia 75—76° bla- do brunatne igły z pro- pan-2-olu		C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS		23.0		21.5
XXXIX	O-propylometylofosfonomer- kaptotionian S-(N-metoksy- karbonylo-N-metylokarba- mylometylowy)	140—141°/0,25	1.5350	C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS ₂		22,0		21,4
XXX	O-metylo-metylofosfonomer- kaptotionian S-(N-metoksy- karbonylo-N-metylokarba- mylometylowy)	154°/0,4	1.5360	C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS ₂		21.1		21.4
XXXI	O-propylo-propylofosfono- merkaptotionian S-(N-meto- ksykarbonylo- N-metylokar- bamylometylowy)		1.5239 brunat- ny olej	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS ₂		19.3		19.6
XXXII	O-butylo-butylofosfonomer- kaptotionian S-(N-metoksy karbonylo-N-metylo-karba- mylometylowy)	152°/0,05	1.5205	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS ₂		17.7		16.0
XXXIII	O-etylo-metylofosfonomer- kaptotionian S-(N-alliloksy- karbonylo-N-metylokarba- mylometylowy)	158—159°/0,3	1.5349	C ₁₁ H ₂₀ NO ₄ PS ₂	9.4.		9.5	
XXXIV	O-metylo-etylofosfonomer- kaptotionian S-(N-heksylo- ksykarbonylo-N-metylokar- bamylometylowy)	178—179,5°/0,3	1.5124	C ₁₄ H ₂₈ NO ₄ PS ₂	8.2		8.4.	
XXXV	O-metylofenylofosfonomer- kaptotionian S-(N-metoksy- karbonylokarbamylomety- lowy)		1.6040	C ₁₁ H ₁₄ NO ₄ PS ₂	9.7		9.7	
XXXVI	O-metylofenylofosfonomer- kaptotionian S-(N-etyksykar- bonylokarbamylometylowy)		1.5895	C ₁₂ H ₁₆ NO ₄ PS ₂	9.3		9.3	
XXXVII	O-metylofenylofosfonomer- kaptotionian S-(N-metoksy- karbonylo N-metylokarba- mylometylowy)		1.5915 żółto- brunat- ny olej	C ₁₂ H ₁₆ NO ₄ PS ₂	9.4.		9.3	
XXXVIII	O-metylofenylofosfonomer- kaptotionian S-(N-etoksykar- bonylo-N-metylokarbamylometylowy)		1.3742 brunat- ny olej	C ₁₃ H ₁₈ NO ₄ PS ₂	9.0		8.9	
XXXIX	O-2-etoksyetylo-etylofosfo- nomerkaptotionian S-(N-eto- ksykarbonylo-N-metylokar- bamylometylowy)		1.5218	C ₁₂ H ₂₄ NO ₅ PS ₂		18.3		17.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
XL	O-2-etoksyetylo-etylofosfonomerkaptotio- nian S-(N-metoksykarbonylo-N-metylokar- -bamylometylowy)		1.5289	$C_{11}H_{22}NO_5PS_2$		18.8		18.7
XLI	O-izopropilo-izopropilofosfonomerkaptotio- nian S-(N-metoksykarbonylo-N-metylokar- -bamylometylowy)	149—150°/0,3	1.5251	$C_{11}H_{22}NO_4PS_2$	9.8		9.5	
XLII	O-II-rz.-butylo-II-rz-butyl- ofosfonomerkaptotio- nian S-(N-metoksykarbonylo-N- -metylokarbamylometylowy)		1.5205	$C_{13}H_{26}NO_4PS_2$	8.3		8.7	
XLIII	O-etylometylofosfonomer- kaptotio- nian S-(N-metoksy- karbonylokarbamylometylo- wy)	Temperatura topnienia 88—88,5 bia- łe słupki z propan-2-olu		$C_7H_{14}NO_4PS_2$		24.0		23.6
XLIV	O-propylometylofosfonotio- nian N-metoksykarbonylo- -N-metylokarbamylometylo- wy)	140—142°/0,3	1.4957	$C_9H_{18}NO_5PS$		11.3		11.3
XLV	O-butylo-butylofosfonomer- kaptotio- nian S-(N-metoksy- karbonylokarbamylometylo- wy)	Temperatura topnienia 41—45° białe igły z eteru naftowego (t. wrz. 40—60)		$C_{12}H_{24}NO_4PS_2$		18.5		18.8
XLVI	O-propylo-propylofosfono- merkaptotio- nian S-(N-metoksykarbonylo-karbamylo- metylowy)	Temp. topn. 73—75° białe płytki z eteru naftowego (t. wrz. 40—60)		$C_{10}H_{20}NO_4PS_2$		21.6		21.1
XLVIII	O-butylo-II-rz-butylfosfo- nomerkaptotio- nian S-(N-metoksykarbonylo-N-metylo- karbamylometylowy)		1.5206	$C_{13}H_{26}NO_4PS_2$		17.6		18.0
XLVIII	O-izopropilo-propylofosfono- merkaptotio- nian S-(N-metoksykarbonylo-N-metylokar- bamylometylowy)	160°/0,5 mm	1.5295	$C_{11}H_{22}NO_4PS_2$		20.5		19.6
XLIX	O-propyloizopropylfosfono- merkaptotio- nian S-(N-metoksykarbonylo-N-metylokar- bamylometylowy)		1.5298 żółty olej	$C_{11}H_{22}NO_4PS_2$		20.2		19.6
L	O-propyloizopropylfosfono- tationian N-metoksykarbonylo- -N-metylokarbamylometylo- wy		1.4936 żółty olej	$C_{11}H_{22}NO_5PS$	10,3		10.0	
LI	O-propyloizopropylfosfo- notionian N-etoksykarbonylo- karbamylometylowy		1.4928 poma- rańczo- wy olej	$C_{11}H_{22}NO_5PS$	10.0		10.0	

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych związków fosfonowych o właściwościach szkodnikobójczych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza niższą grupę alkilową lub grupę fenylową, R¹ oznacza niższą grupę alkilową lub niższą grupę alkenylową lub niższą grupę alkilową podstawioną atomem chlorowca lub niższą grupą alkoksylową, R² oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, R³ oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla lub niższą grupę alkenylową a X i Y, które mogą być takie same lub różne, i oznaczają atomy tlenu lub siarki, **znamienny tym, że** N-halogenoacetylokar-

baminian o ogólnym wzorze 3 w którym R² i R³ mają wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza atom chloru, bromu lub jodu, poddaje się w reakcji albo z podstawionym kwasem fosfoniowym o ogólnym wzorze 2, w którym R, R¹, X i Y mają wyżej podane znaczenie, a Q oznacza atom wodoru, metal alkaliczny, anion lub kation organiczny, w obecności substancji wiążącej kwas w przypadku, gdy Q oznacza atom wodoru; albo ze związkiem o ogólnym wzorze 4, w którym R ma wyżej podane znaczenie w obecności substancji wiążącej kwas i alkoholu o wzorze R¹OH, w którym R¹ ma wyżej podane znaczenie.

ERRATA

W tablicy 1, przykład nr XXVIII w rubryce 2

jest: 50 ppm

powinno być: 250 ppm

Pod tablicą 3

jest: 2) dwumetylo S-/N-metylokarbamioilometylo/fosforomerkapto-tonian

3) S-[1,2-dwu/etoksykarbonylo/etylo] dwumetylofosforemerkaptionian

powinno być: 2) dwumetylo S-/N-metylokarbamioilometylo/fosforomerkapto-tonian

3) S-[1,2-dwu/etoksykarbonylo/etylo] dwumetylofosforemerkaptionian

Lam 22, wiersz 39

jest: benzynie

powinno być: benzenie

W zestawieniu, lam 23, rubryka 2, przykład XIV, wiersz 3

jest: ksybankonylo-N-etylo-kar-

powinno być: ksykarbonylo-N-etylo-kar-

W zestawieniu, lam 23, rubryka 2, przykład XXVI, wiersz 2

jest: nian N-metoksybarbonylo-

powinno być: nian N-metoksykarbonylo-

W zestawieniu, lam 25, rubryka 2, przykład XXVII, wiersz 2

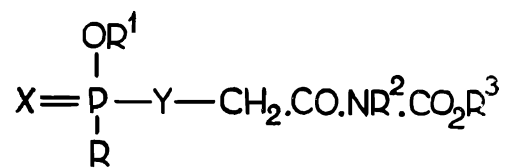
jest: /N-metoksykarkonylo-N-

powinno być: /N-metoksykarbonylo-N-

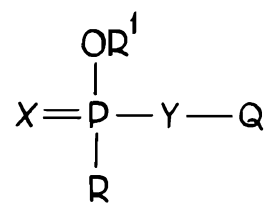
W zestawieniu, lam 27, rubryka 2, przykład XLIV, wiersz 2

jest: nian N-metoksybarbonylo-

powinno być: nian N-metoksykarbonylo-



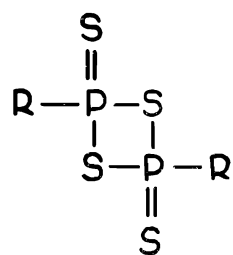
WZÓR 1



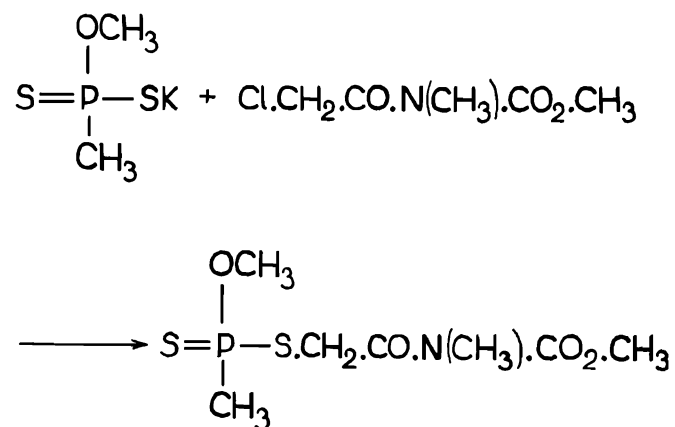
WZÓR 2



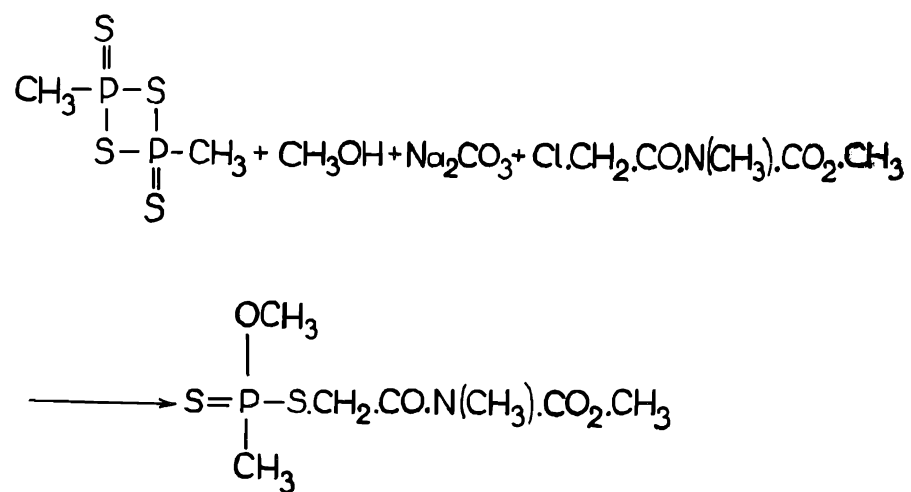
WZÓR 3



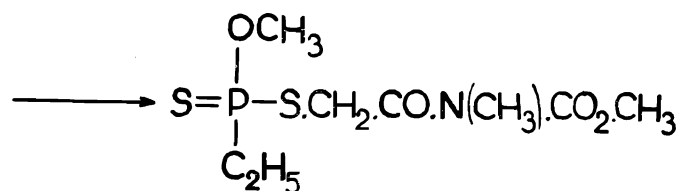
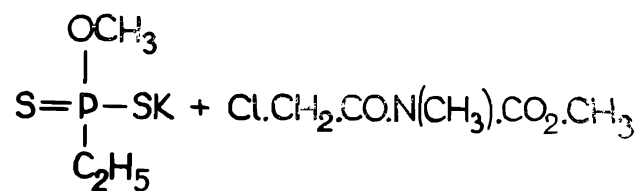
WZÓR 4



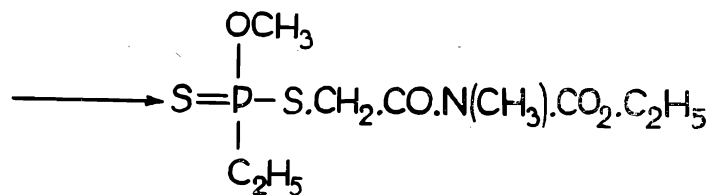
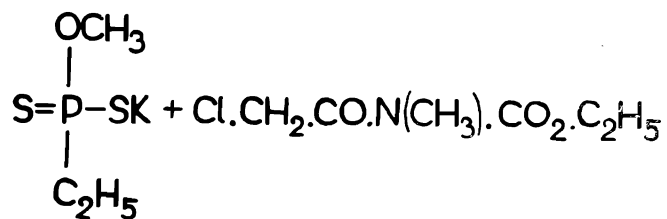
SCHEMAT 1



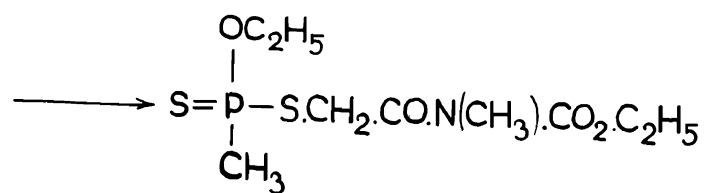
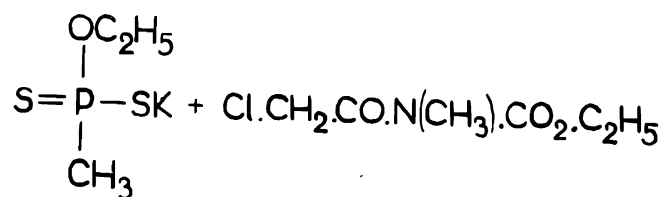
SCHEMAT 2



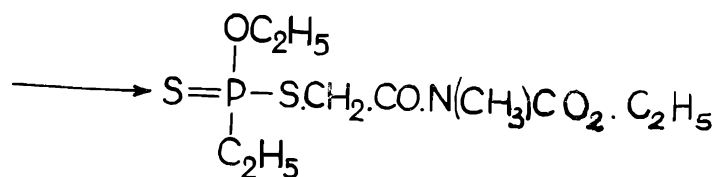
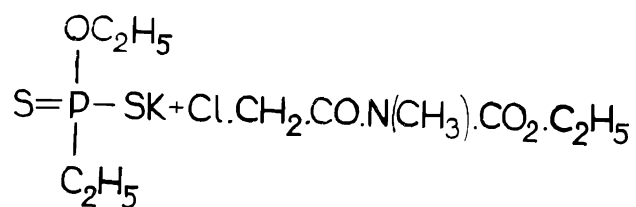
SCHEMAT 3



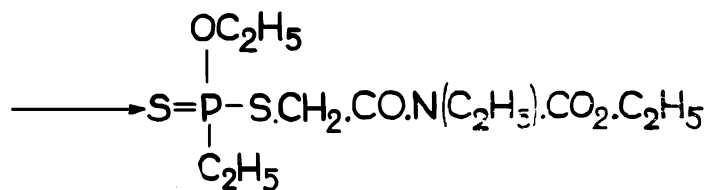
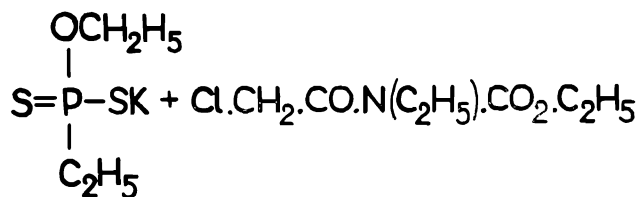
SCHEMAT 4



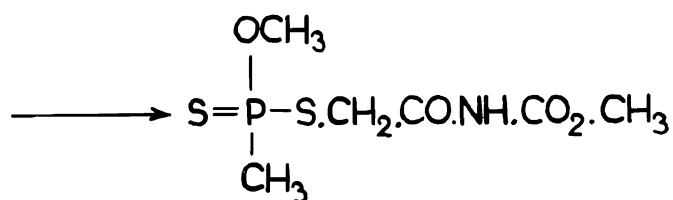
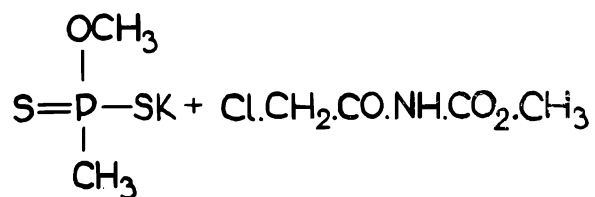
SCHEMAT 5



SCHEMAT 6



SCHEMAT 7



SCHEMAT 8