



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.10.75 (P. 184433)

Pierwszeństwo: 31.10.74 dla zastrz. 1, 2
12.05.75 dla zastrz. 3
Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.76

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polski Związek Radziecki
Ludowa

Int. Cl.² A01N 9/36
A01N 9/14

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Rohm and Haas Company, Filadelfia
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek szkodnikobójczy

1
Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy zawierający jako substancję czynną nowe związki fosforoorganiczne, wykazujący aktywność pestycydową, zwłaszcza aktywność kleszczobójczą i owadobójczą, oraz nadający się do zwalczania różnych szkodników.

Nowe związki stanowiące substancję aktywną środka według wynalazku charakteryzują się aktywnością w stosunku do gatunków odpornych na działanie związków fosforoorganicznych, aktywnością szczątkową, niską toksycznością w stosunku do zwierząt ciepłokrwistych i niską fitotoksycznością w stosunku do ważnych gospodarczo roślin uprawowych.

Związki stanowiące substancję aktywną środka według wynalazku mają wzór ogólny 1, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, korzystnie metylową lub etylową, najlepiej etylową, R' oznacza grupę alkilową o 3—6 atomach węgla, korzystnie o 3—5 atomach węgla o wzorze ogólnym 3, w którym każdy z podstawników R¹—R⁷ oznacza atom wodoru lub grupę metylową lub grupę etylową, korzystnie atom wodoru, Y oznacza atom tlenu lub atom siarki, korzystnie atom tlenu, X oznacza atom chlorowca, korzystnie chloru, lub grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, korzystnie metylową, lub grupę alkoksylową o 1—5 atomach węgla, korzystnie metoksylową, m oznacza liczbę całkowitą równą 0—3, A oznacza grupę alkilową o 1—5 atomach węgla ewentualnie podstawioną

2
atomami chlorowca w ilości do 3 atomów, korzystnie jednym, dwoma lub trzema atomami chloru, albo grupę cykloalkilową o 5—6 atomach węgla, albo też grupę aryloalkilową o 7—10 atomach węgla, korzystnie benzylową, przy czym ugrupowanie arylowe może zawierać do 3 podstawników takich jak grupy nitrowe, atomy chlorowca, grupy alkilowe o 1—5 atomach węgla i grupy alkoksylowe o 1—5 atomach węgla, np. grupę aryloalkilową o 7—10 atomach węgla podstawioną w ilości do 3 grup nitrowych, atomami chlorowca, korzystnie chloru, grupami alkilowymi o 1—5 atomach węgla, korzystnie metylowymi lub grupami alkoksylowymi o 1—5 atomach węgla, korzystnie metoksylowymi, albo też A oznacza ugrupowanie arylowe o wzorze ogólnym 4 lub 5, w którym X' oznacza atom chlorowca, grupę nitrową lub grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, korzystnie metylową, lub grupę alkoksylową o 1—5 atomach węgla, korzystnie metoksylową, zaś m' oznacza liczbę całkowitą równą 0—3.

25
30
Użyte w opisie patentowym i w zastrzeżeniach określenia „alkil”, „alkoksyl” i „aryloalkil” przedstawiają zarówno grupy o rozgałęzionych jak i prostych łańcuchach. Grupy alkilowe obejmują metyl, etyl, n-propyl, II-rzęd-butyl, izobutyl, pentyl, neopentyl, 2-metylopentyl, n-heksyl itp. Grupy alkoksylowe obejmują grupę metoksylową, etoksylową, propoksylową, II-rzęd-butoksylową, pentoksylową

itp. Grupy aryloalkilowe obejmują benzyl, fenetyl, 3-fenyl-1-metylopropyl itp.

O sulfonyloksyfenilo-fosforo-tiolany i fosforodwutioany przedstawione wyżej mogą występować w postaci izomerycznej, w której grupa ASO_2O , znajdująca się we wzorze ogólnym 1, jest przyłączona do pierścienia benzenowego w pozycji orto, meta lub para w stosunku do pozycji grupy fosfortiolanowej lub grupy fosforodwutioanowej.

Korzystne są związki wyrażone wzorem ogólnym 1, w którym R, R' i Y mają wyżej podane znaczenie, X oznacza atom chlorowca, korzystnie chloru, lub grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, korzystnie metylową, m oznacza liczbę całkowitą równą 0—2, A oznacza grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, ewentualnie podstawioną atomem chlorowca, albo grupę benzylową, albo ugrupowanie aryłowe o wzorze ogólnym 4, w którym X' oznacza brom, chlor lub fluor, grupę nitrową lub grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, korzystnie metylową, m' oznacza liczbę całkowitą równą 0—2, zaś grupa ASO_2O jest przyłączona do pierścienia benzenowego w pozycji meta lub para w stosunku do pozycji grupy fosfortiolanowej lub fosforodwutioanowej.

Inne korzystne związki wyrażone są wzorem ogólnym 2, w którym A oznacza grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, korzystnie metylową lub fenylową, ewentualnie podstawioną, zawierającą do 3 podstawników, takich jak grupa metylowa, nitrowa lub atomy chloru, np. fenyl podstawiony do 3 grup metylowych, grup nitrowych lub atomów chloru.

Jedną z metod, jaką można zastosować do wytworzenia tych związków polega na reakcji fenolu z O,S-dwualkilofosforochlorotiolanem lub fosforochlorodwutioanem. Reakcja ta jest przedstawiona na schemacie 1, w którym A, Y, R, R', X oraz m mają znaczenie podane przy określaniu wzoru ogólnego 1.

Jako środek neutralizujący środowisko reakcji może być zastosowany taki akceptor kwasu, jak trzecieorzędowa amina lub alkaliczny węglan lub wodorotlenek. Do takich akceptorów kwasu należą pirydyna, trójmetyloamina, trójetyloamina, dwumetyloanilina, węglan litowy, wodorotlenek sodowy, wodorotlenek potasowy itp. Ogólnie biorąc równomolowy stosunek reagentów jest pożądanym, lecz również można stosować nadmiar jakiegokolwiek z reagentów. Jakkolwiek nie jest to konieczne, reakcja przebiega korzystnie w obecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego jak eter, węglowodór aromatyczny, chlorowcowany węglowodór aromatyczny, węglowodór alifatyczny, keton alifatyczny, nityl alifatyczny itp. Odpowiednim takim rozpuszczalnikiem jest więc benzen, toluen, heptan, keton metyloetylowy, aceton, eter etylowy, acetonitryl i dioksan. Reakcja przebiega w temperaturze -10 — $+100^\circ\text{C}$ lub wyżej korzystnie 0 — 60°C .

Inna metoda obejmuje reakcję fenolanu metalu alkalicznego z 0,5-dwualkilofosforochlorotiolanem lub fosforochlorodwutioanem. Reakcja ta przedstawiona jest na schemacie 2, w którym A, R, R', X, Y i m mają to samo znaczenie, jak przedstawiono

przy opisywaniu wzoru ogólnego 1, zaś Z oznacza metal alkaliczny, jak sód, potas lub lit.

Warunki reakcji, jak dobór rozpuszczalników, temperatura i stosunki molowe, odpowiadają warunkom przedstawionym wyżej dla reakcji 0,5-dwualkilofosforochlorotiolanu lub fosforochlorodwutioanu z fenolem, z tym wyjątkiem, że w tej reakcji akceptor kwasu nie jest wymagany.

Wszystkie materiały wyjściowe stosowane do wytwarzania związków o wzorze 1 są znane i wytwarza się je znanymi sposobami. Przykładowo, arylosulfonyloksyfenole i alkanosulfonyloksyfenole wytwarza się na drodze selektywnej hydrolizy odpowiednio bis-arylosulfonianów i bis-alkilosulfonianów (E. Kampouris, J. Chem. Soc., 2651 (1965), B. Helferich i P. Palamborou, Ann., 551 235 (1942)). 0,5-dwualkilofosforochlorotiolany wytwarza się na drodze reakcji chlorku alkilosulfenylowego z dwu-alkilochlorofosforynem (A. F. Lippman, J. Org. Chem., 30 3217 (1965)).

Następujące doświadczenia i przykłady przedstawiają sposób wytwarzania nowych związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku. Doświadczenia 1—23 dotyczą przygotowania materiału wyjściowego, zaś przykłady I—XXIX ilustrują wytwarzanie związków wchodzących w skład środka według wynalazku, wymienionych w tablicy III. Procentowa wydajność odnosi się do wydajności teoretycznej.

Tablice IV—VI przedstawiają skuteczność środka zawierającego związki wytworzone wg przykładów I—XXIX.

Doświadczenie 1 — Wytwarzanie 3-(metanosulfonyloksy)fenolu. Mieszanie 50,0 g (0,188 mola) bis-(1,3-metanosulfonyloksy)benzenu i 1 litra metanolu ogrzewa się w temperaturze 40°C dotąd aż roztwór stanie się jednorodny, a następnie oziębia do temperatury 23°C . Roztwór wodorotlenku potasowego, 24,7 g (0,37 mola) w 100 ml 10% wodnego roztworu metanolu, dodaje się kroplami podczas mieszania w temperaturze 23°C . Po mieszanii w ciągu 4 dni w temperaturze pokojowej powstaje duża ilość osadu (metanosulfonian potasowy), który oddziela się przez sączenie. Przesącz zagęszcza się w warunkach zmniejszonego ciśnienia celem otrzymania mieszaniny z olejem i masy w postaci stałej. Pozostałość przenosi się do 500 ml wody, ekstrahuje się najpierw 200 ml toluenu dla usunięcia produktów obojętnych, a następnie zakwasza do pH 1 50 ml stężonego kwasu solnego, w wyniku czego wytrąca się osad 3-(metanosulfonyloksy)fenolu. Fenol oddziela się przez sączenie, przemywa wodą i suszy w powietrzu, otrzymując 15,8 g (45%) produktu o temperaturze topnienia 78 — 80°C . Przesącz ekstrahuje się 3 razy, każdorazowo 100 ml chlorku metylenu. Ekstrakty łączy się, suszy nad siarczanem sodowym i zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem celem otrzymania dodatkowo 11,5 g (33%) 3-(metanosulfonyloksy)fenolu o temperaturze topnienia 77 — 80°C .

Doświadczenia 2—22. W podobny sposób do opisanego w doświadczeniu 1 otrzymuje się następujące związki:

5
Tablica I

Związek	Temperatura topnienia °C. (temperatura wrzenia)
4-(metanosulfonyloksy) fenol	75—76°
2-(metanosulfonyloksy) fenol	(105°) 0,1 mm)
4-(n-butanosulfonyloksy) fenol	(155°) 0,2 mm)
3- (chlorometanosulfonyloksy) fenol	64,8—67,0
4-(etanosulfonyloksy)fenol	olej
2,4-dwuchloro-5- (metanosulfonyloksy)fenol	136,5—137,5°
2,5-dwuchloro-4- (metanosulfonyloksy)fenol	129,8—130,9°
3- (3'-chloropropanosulfonyloksy)fenol	olej
4-(benzenosulfonyloksy)fenol	75,5—76,5°
3-(benzenosulfonyloksy)fenol	89—90°
4-(p-toluenosulfonyloksy) fenol	94—95°
4- (4'-chlorobenzenosulfonyloksy)fenol	99—101°
4-(a-toluenosulfonyloksy) fenol	(155°) 0,12 mm)
3- (4'-nitrobenzenosulfonyloksy)fenol	126—128,5°
3- (4'-fluorobenzenosulfonyloksy)fenol	78,5—79,5°
4- (4'-bromobenzenosulfonyloksy)fenol	105—107,9°
3- (2'-nitrobenzenosulfonyloksy)fenol	olej
3- (metanosulfonyloksy)5-metylofenol	olej
3- (3'-nitrobenzenosulfonyloksy)fenol	olej
3- (2',4'-dwumetylobenzenosulfonyloksy)fenol	79,5—81,0°
3- (izopropanosulfonyloksy) fenol	

Doświadczenie 23. — Wytwarzanie 3-(3',4'-dwuchlorobenzenosulfonyloksy) fenolu. Mieszaninę 200 ml 48% wodnego roztworu kwasu bromowodorowego i 18,8 g (0,056 mola) 3-3',4'-dwuchlorobenzenosulfonyloksy)metoksybenzenu miesza się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną (116°C) w ciągu 7 dni. Roztwór następnie oziębia się do 0—10° C i za pomocą 300 ml 30% roztworu wodorotlenku sodowego wartość pH doprowadza się do 12. Zasadowy roztwór ekstrahuje się 200 ml benzenu celem usunięcia produktów obojętnych, a następnie zakwasza do pH 1 10 ml stężonego kwasu solnego. Wodny roztwór ekstrahuje się trzykrotnie porcjami po 150 ml chloroformu. Chloroformowe ekstrakty łączy się, suszy nad siarczanem sodowym i zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 5,9 g (33%) 3-(3',4'-dwuchlorobenzenosulfonyloksy)fenolu o temperaturze topnienia 107—109,5°C.

Przykład I. Wytwarzanie O-etylo-O-(4)metanosulfonyloksy (fenylo) S-n-propylofosforotiolanu.

6

Do roztworu 3,5 g (0,019 mola) p-(metanosulfonyloksy)fenolu w 150 ml bezwodnego acetonitrylu dodaje się porcjami 0,81 g (0,02 mola) wodoru sodowego (57%) w oleju mineralnym w temperaturze 5°C. Zawiesinę miesza się dotąd aż wódór przestanie wydzielać się, dodaje się kroplami 3,75 g (0,019 mola) O-etylo-S-n-propylofosforochlorotiolanu w czasie mieszania w temperaturze 5°C w ciągu ponad 10 minut. Zawiesinę miesza się dalej w ciągu 2 dni w temperaturze pokojowej, sący celem usunięcia chlorku sodowego oraz oleju mineralnego, zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 6,1 g (93%) produktu w postaci substancji oleistej barwy żółtej.

Przykład II. A. Wytwarzanie O-etylo-O-(2-)metanosulfonyloksy (fenylo) S-n-propylofosforotiolanu.

Zawiesinę 0,90 g (0,0376 mola) wodoru sodowego w 20 ml acetonitrylu dodaje się porcjami do mieszanego roztworu 7,08 g (0,0376 mola) 2-(metanosulfonyloksy)fenolu w 100 ml acetonitrylu w pokojowej temperaturze. Zawiesinę miesza się dotąd aż przestanie wydzielać się gaz i następnie dodaje się kroplami w temperaturze pokojowej 7,62 g (0,0367 mola) O-etylo-S-propylofosforochlorotiolanu. Mieszaninę miesza się przez noc, a następnie zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przenosi się do 100 ml benzenu, przemycza wodą, suszy nad siarczanem sodowym i zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem celem otrzymania fosforotiolanu w postaci oleju. Olej ten następnie oczyszcza się przez chromatografię na żelu krzemionkowym stosując jako eluent octan butylowy/heptan i uzyskuje się 7,0 g (52%) fosforotiolanu w postaci oleju o barwie bladej żółtej.

B. Analogicznie jak w punkcie A wytwarza się związek o wzorze 6, w którym R oznacza grupę etylową, R' grupę n-propylową, Y atom tlenu, a Z grupę 4-n-C₄H₉ SO₂-O-.

Przykład III. A. Wytwarzanie O-etylo-O-(3) metanosulfonyloksy (fenylo) S-n-propylofosforotiolanu.

Zawiesinę 0,74 g (0,030 mola) wodoru sodowego w 20 ml acetonitrylu dodaje się porcjami do mieszanego roztworu 5,3 g (0,028 mola) 3-(metanosulfonyloksy)fenolu w 100 ml acetonitrylu w pokojowej temperaturze. Zawiesinę miesza się dotąd aż przestanie wydzielać się gaz, a następnie dodaje się w temperaturze pokojowej kroplami 5,7 g (0,028 mola) O-etylo-S-n-propylofosforochlorotiolanu. Mieszaninę miesza się przez noc, a potem zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przenosi się do 100 ml benzenu, przemycza wodą, suszy nad siarczanem sodowym i zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem aby otrzymać 8,1 g (91%) fosforotiolanu w postaci oleju. Olej ten następnie oczyszcza się chromatograficznie tak jak w przykładzie II A.

NMR (CDCl₃) δ = 0,97(3H, t, CH₃), 1,42(3H, t, CH₃), 1,75(2H, m, CH₂CH₂CH₃), 2,92 (2H, m, SCH₂CH₂CH₃), 3,10(3H, s, SO₂CH₃), 4,35(2H, m, OCH₂CH₃), 7,1 — 7,6 (4H, m, aromatyczny).

B. Analogicznie jak w punkcie A wytwarza się związek o wzorze 6, w którym R oznacza grupę C₂H₅, R' oznacza grupę n- C₃H₇, Y atom tlenu, X

oznacza dwa atomy chloru w położeniu 2-i 5, a Z oznacza grupę $4-\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{O}-$;

Przykład IV. A. Wytwarzanie o-etylo-S-izobutylo-O-(3-) metanosulfonyloksy (fenylo) fosforotiolanu.

Roztwór 4,09 g (0,022 mola) 3-(metanosulfonyloksy)fenolu w 30 ml acetonitrylu dodaje się kroplami do mieszanej zawiesiny 0,57 g (0,024 mola) wodoru sodowego w 120 ml acetonitrylu, w temperaturze 22–26°C. Roztwór ten ogrzewa się do temperatury 40°C aż ustanie wydzielanie się gazu, a następnie dodaje się kroplami 5,1 g (0,024 mola) O-etylo-S-izobutylofosforochlorotiolanu. Mieszaninę miesza się przez noc, a potem sączy celem usunięcia chlorku sodowego. Przesącz zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przenosi się do 100 ml toluenu, przemycza dwukrotnie 100 ml porcjami wody, suszy nad siarczanem sodowym, sączy przez żel krzemionkowy w ilości 10 g i zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 4,1 g (51%) fosforotiolanu w postaci oleju o barwie bladej żółtej.

NMR (CDCl_3) $\delta = 1,02(6\text{H}, \text{d}, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$, $1,43(3\text{H}, \text{t}, \text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $1,92(1\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$, $2,88(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH})$, $3,18(3\text{H}, \text{s}, \text{SO}_2\text{CH}_3)$, $4,35(2\text{H}, \text{m}, \text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $6,95-7,60(4\text{H}, \text{m}, \text{aromatyczny})$.

B. Analogicznie jak w punkcie A wytwarza się związek o wzorze 6, w którym R oznacza grupę C_2H_5 , R' oznacza n- C_3H_7 , Y oznacza atom tlenu, X oznacza 2 atomy chloru w położeniu 4,6, a Z oznacza grupę $3-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}-$.

C. Wytwarzanie S-II-rzęd-butyl-O-etylo-O-[3-(metanosulfonyloksy)fenyl]fosforotiolanu.

Związek ten otrzymuje się i oczyszcza tak jak w punkcie A. S-II-rzęd-butyl-O-etylofosforotiolan, w ilości 5,1 g (0,024 mola, używa się jako czynnika fosforylującego aby otrzymać 4,1 g (51%) fosforotiolanu w postaci oleju o barwie żółtej.

NMR (CDCl_3) $\delta = 0,92(3\text{H}, \text{m}, \text{CH}_2\text{CH}_3)$, $1,15-1,90(8\text{H}, \text{m}, \text{SCH}(\text{CH}_3), \text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ i } \text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $\delta = 3,12(3\text{H}, \text{s}, \text{SO}_2\text{CH}_3)$, $3,40(1\text{H}, \text{m}, \text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-)$, $4,30(2\text{H}, \text{m}, \text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $7,10-7,60(4\text{H}, \text{m}, \text{aromatyczny})$.

Przykład V. A. Wytwarzanie O-(3-)chloro-metanosulfonyloksy (fenylo) O-etylo-S-n-propylofosforotiolanu.

Roztwór 4,0 g (0,018 mola) (3-chlorometanosulfonyloksy)fenolu w 50 ml acetonitrylu dodaje się kroplami do 0,47 g (0,020 mola) wodoru sodowego w 150 ml toluenu. Mieszaninę miesza się dotąd, aż nie będzie dalej wydzielał się wodór, a następnie dodaje się kroplami 4,01 g (0,020 mola) O-etylo-S-n-propylofosforochlorotiolanu. Roztwór miesza się przez noc w temperaturze pokojowej i sączy celem usunięcia chlorku sodowego. Przesącz przemycza się i zagęszcza tak jak w przykładzie IV A otrzymując 4,1 g (53%) surowego fosforotiolanu, który później oczyszcza się chromatograficznie celem uzyskania czystego produktu.

NMR (CDCl_3) $\delta = 0,98(3\text{H}, \text{t}, \text{CH}_3)$, $1,42(3\text{H}, \text{t}, \text{CH}_3)$, $1,61(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $2,90(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $4,30(2\text{H}, \text{m}, \text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $4,80(2\text{H}, \text{s}, \text{ClCH}_2\text{SO}_2)$, $7,05-7,55(4\text{H}, \text{aromatyczny})$.

Analogicznie przebiega: B. Wytwarzanie S-n-butyl-O-etylo-O-(3-)metanosulfonyloksy (fenylo) fosforotiolanu.

Wydajność 40%. NMR $\delta = 0,98(3\text{H}, \text{t}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $1,50(3\text{H}, \text{t}, \text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $1,25-2,10(4\text{H}, \text{m}, -\text{SCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $3,07(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2-)$, $4,35(2\text{H}, \text{m}, \text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $7,10-7,60(4\text{H}, \text{m}, \text{aromatyczny})$.

oraz C. Wytwarzanie O-(4-) etanosulfonyloksy(fenylo)O-etylo-S-n-propylofosforotiolanu.

Wydajność 49%. NMR (CDCl_3) $\delta = 0,98(3\text{H}, \text{t}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $1,20-1,98(8\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, \text{OCH}_2\text{CH}_3, \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $2,90(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2-)$, $3,18(2\text{H}, \text{q}, \text{SO}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_3)$, $4,30(2\text{H}, \text{m}, \text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $7,17(4\text{H}, \text{s}, \text{aromatyczny})$.

Przykład VI. Wytwarzanie O-(3-)metanosulfonyloksy (fenylo) O-metylo-S-n-propylofosforotiolanu.

Związek ten wytwarza się i oczyszcza tak jak w przykładzie IV A, stosując 4,42 g (0,024 mola) 3-(metanosulfonyloksy)fenolu, 0,62 g (0,026 mola) wodoru sodowego i 4,87 g (0,026 mola) O-metylo-S-n-propylofosforochlorotiolanu, otrzymuje się 3,9 g (49%) fosforotiolanu w postaci oleju barwy jasnozielonej.

NMR (CDCl_3) $\delta = 0,93(3\text{H}, \text{t}, \text{CH}_2\text{CH}_3)$, $1,69(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $2,85(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2-)$, $3,82(3\text{H}, \text{d}, \text{OCH}_3)$, $6,95-7,50(4\text{H}, \text{m}, \text{aromatyczny})$.

Przykład VII A. Wytwarzanie O-etylo-O-etylo-(4-) metanosulfonyloksy (fenylo) S-n-propylofosforodwutioanu.

Związek ten wytwarza się i oczyszcza tak jak w przykładzie IV A, stosując 2,54 g (0,0135 mola) 4-(metanosulfonyloksy)fenolu, 0,35 g (0,015 mola) wodoru sodowego i 3,3 g (0,015 mola) O-etylo-S-n-propylofosforochlorodwutioanu, otrzymuje się 2,4 g (48%) fosforodwutioanu w postaci oleju o barwie zielonej.

NMR (CDCl_3) $\delta = 0,98(3\text{H}, \text{t}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $1,37(3\text{H}, \text{t}, \text{OCH}_2-\text{CH}_3)$, $1,70(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $2,83(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2-)$, $3,10(3\text{H}, \text{s}, \text{SO}_2\text{CH}_3)$, $4,20(2\text{H}, \text{m}, \text{OCH}_2-\text{CH}_3)$, $7,12(4\text{H}, \text{s}, \text{aromatyczny})$.

B. Wytwarzanie O-etylo-O-(3-)metanosulfonyloksy(-5-metylofenyl)S-n-propylofosforotiolanu.

Wydajność 49%. NMR (CDCl_3) $\delta = 0,98(3\text{H}, \text{t}, \text{CH}_3)$, $1,43(3\text{H}, \text{t}, \text{OCH}_2-\text{CH}_3)$, $1,71(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $2,35(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3)$, $2,84(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2)$, $4,27(2\text{H}, \text{m}, \text{OCH}_2(\text{CH}_3))$, $7,03(3\text{H}, \text{aromatyczny})$.

C. Wytwarzanie O-(3-)'-chloropropanosulfonyloksy(fenylo)O-etylo-S-n-propylofosforotiolanu.

Wydajność 19%. NMR (CDCl_3) $\delta = 0,98(3\text{H}, \text{t}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $1,40(3\text{H}, \text{t}, \text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $1,72(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $2,50(2\text{H}, \text{m}, \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$, $2,90(2\text{H}, \text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2-)$, $3,48(2\text{H}, \text{t}, \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-)$, $3,70(2\text{H}, \text{t}, \text{ClCH}_2-\text{CH}_2-)$, $4,30(2\text{H}, \text{m}, \text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $7,05-7,50(4\text{H}, \text{m}, \text{aromatyczny})$.

Przykład VIII. Wytwarzanie O-(4-benzenosulfonyloksy (fenylo) O-etylo-S-n-propylofosforotiolanu.

Do roztworu 7,5 g (0,03 mola) p-(benzenosulfonyloksy)fenolu w 40 ml bezwodnego acetonitrylu dodaje się 0,75 g (0,03 mola) wodoru sodowego wolnego od oleju mineralnego zawieszonego w 20 ml acetonitrylu, w temperaturze 25–45°C. Następnie dodaje się 6,4 g (0,03 mola) O-etylo-S-n-propylofosforochlorotiolanu kroplami, w temperaturze 40°C, a uzyskaną zawiesinę utrzymuje się w temperaturze 45°C przez 18 godzin, po czym następuje sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem celem usunięcia chlorku sodowego. Przesącz rozcieńcza się 100 ml

benzeniu i 50 ml heksanu oraz trzykrotnie przemycia wodą. Fazę organiczną suszy się nad siarczanem sodowym, sączy przez złożę żelu krzemowego i zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 9,2 g (73%) produktu w postaci oleju o barwie bladożółtej. Dalej następuje oczyszczanie chromatograficzne na żelu krzemowym przy użyciu jako eluentu octan butylu/heptan.

Przykład IX. A. Wytwarzanie O-(3-)benzenosulfonyloksy (fenylo) O-etylo-S-n-propylofosforotiolanu.

0,64 g (0,027 mola) wodoru sodowego w 20 ml acetonitrylu dodaje się porcjami do mieszanego roztworu 6,3 g (0,025 mola) 3-(benzenosulfonyloksy) fenolu w 50 ml acetonitrylu, w temperaturze 30–40°C. Zawiesinę ogrzewa się do temperatury 60°C i tą temperaturę utrzymuje się dotąd aż gazowy wodór nie będzie się wydzielał, a następnie oziębia się do temperatury 30°C. 6,3 g (0,026 mola) O-etylo-S-propylofosforochlorotiolanu dodaje się kroplami w temperaturze 30–40°C, a zawiesinę miesza się przez noc w temperaturze 30°C. Mieszaninę następnie odsąca się w krótkiej kolumnie wypełnionej żelalem krzemowym, a przesącz zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 10,0 g (96%) fosforotiolanu w postaci oleju o barwie bursztynowej. Następnie oczyszcza się chromatograficznie tak jak w przykładzie VIII i otrzymuje 6,0 g czystego produktu o barwie blado-żółtej.

B. Wytwarzanie O-etylo-O-(4-)4'-metylobenzenosulfonyloksy(fenylo)S-n-propylofosforotiolanu.

Związek ten wytwarza się i oczyszcza tak jak w punkcie A, stosując 7,2 g (0,027 mola) 4-(4'-metylobenzenosulfonyloksy)fenolu i otrzymuje się 11,5 g (98%) surowego fosforotiolanu w postaci żółtego oleju i 7,0 g (60%) czystego fosforotiolanu w postaci substancji olejistej o barwie bladożółtej po chromatograficznym oczyszczeniu.

C. Analogicznie jak w punkcie B wytwarza się związek o wzorze 6, w którym R oznacza grupę C_2H_5 , R' oznacza grupę $n-C_3H_7$, Y oznacza atom tlenu, X oznacza atom wodoru, a Z oznacza grupę 4-(4'-Cl- C_6H_4 -SO₂-O-).

Przykład X. Wytwarzanie O-etylo-S-n-propylo-O-(4-)α-toluenosulfonyloksy (fenylo) fosforotiolanu.

Zawiesinę 0,61 g (0,025 mola) wodoru sodowego w 20 ml acetonitrylu dodaje się porcjami do roztworu 6,2 g (0,02 mola) 4-(α-toluenosulfonyloksy)fenolu w 100 ml acetonitrylu. Mieszaninę tę miesza się dotąd aż gazowy wodór nie będzie się wydzielał. Następnie 4,7 g (0,023 mola) O-metylo-S-n-propylofosforochlorotiolanu dodaje się kroplami w temperaturze pokojowej. Roztwór miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 2 dni, sączy celem usunięcia chlorku sodowego i zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 10,2 g (102%) fosforotiolanu w postaci oleju o barwie brązowej, który dalej oczyszcza się chromatograficznie tak, jak w przykładzie VIII.

MNR ($CDCl_3$) δ = 0,95 (3H, t, CH_3), 1,37(CH, t, CH_2), 1,68(2H, m, $SCH_2CH_2CH_3$), 2,88(2H, m, $SCH_2CH_2CH_3$), 4,26(2H, m, OCH_2CH_3), 4,55(2H, s, $CH_2C_6H_4$), 6,98–7,50(9H, aromatyczne).

Przykład XI A. Wytwarzanie O-(3-)3',4'-dwi-

chlorobenzenosulfonyloksy (fenylo) O-etylo-S-n-propylofosforotiolanu.

Zawiesinę 0,44 g (0,018 mola) wodoru sodowego w 30 ml acetonitrylu dodaje się porcjami do mieszanego roztworu 5,3 g (0,016 mola) 3-(3',4'-dwi-chlorobenzenosulfonyloksy) fenolu w 120 ml acetonitrylu, w temperaturze pokojowej. Kiedy już dalej nie wydziela się gaz dodaje się kroplami 3,34 g (0,016 mola) O-etylo-S-n-propylofosforochlorotiolanu. Mieszaninę tę miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 2 dni, sączy celem oddzielenia chlorku sodowego i zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 7,3 g (91%) fosforotiolanu w postaci substancji oleju o barwie żółtej. Część tego oleju (40 g) oczyszcza się dalej chromatograficznie tak jak w przykładzie VIII otrzymując 1,7 g czystego produktu.

B. Analogicznie jak w punkcie A wytwarza się związek o wzorze 6, w którym R oznacza grupę C_2H_5 , R' oznacza $N-C_3H_7$, Y oznacza atom tlenu, X oznacza atom wodoru, a Z oznacza 3-(3',4'-dwi- $ClOSO_2$ -O-).

C. Wytwarzanie O-etylo-O-(3-)4'-fluorobenzenosulfonyloksy(fenylo)S-izobutylofosforotiolanu.

Wydajność 100%. NMR ($CDCl_3$) δ = 0,99(6H, d, $CH(CH_3)_2$), 1,41(3H, OCH_2CH_3), 1,87(2H, m, $-CH_2CH(CH_3)_2$), 2,78(2H, d, SCH_2CH-), 4,30(2H, m, OCH_2CH_3), 6,72–7,48(6H, m, aromatyczne), 7,85(2H, m, aromatyczne).

D. Wytwarzanie O-(4-)4'-bromobenzenosulfonyloksy (fenylo) S-II-rzęd-butyl-O-etylofosforotiolanu.

Wydajność 97%. NMR ($CDCl_3$) δ = 0,95(3H, m, CH_3), 1,20–1,85(8H, m, $SCH(CH_3)CH_2CH_3$ i OCH_2CH_3), 3,36(1H, m, $SCH(CH_3)CH_2CH_3$), 4,30(2H, m, OCH_2CH_3), 7,15(4H, m, aromatyczne), 7,73(4H, s, aromatyczne).

E. Wytwarzanie O-etylo-S-izobutylo-O-(3-)2'-nitrobenzenosulfonyloksy (fenylo) fosforotiolanu.

Wydajność 70%. NMR ($CDCl_3$) δ = 0,99(6H, d, $CH(CH_3)_2$), 1,41(3H, t, OCH_2CH_3), 1,89(1H, m, $SCH_2CH(CH_3)_2$), 2,77(2H, d, SCH_2CH), 4,30(2H, m, OCH_2CH_3), 7,12(4H, m, aromatyczne), 7,88(4H, m, aromatyczne), 7,88(4H, m, aromatyczne).

Przykład XII A. Wytwarzanie O-etylo-O-etylo-O-(3-)3'-nitrobenzenosulfonyloksy (fenylo) S-n-propylofosforotiolanu.

Roztwór 5,1 g (0,017 mola) 3-(3'-nitrobenzenosulfonyloksy)fenolu w 30 ml acetonitrylu dodaje się kroplami do mieszaniny zawiesiny 0,46 g (0,019 mola) wodoru sodowego w 120 ml acetonitrylu, w temperaturze 21–26°C. Mieszaninę tę ogrzewa się do temperatury 45°C i utrzymuje tę temperaturę tak długo aż gaz nie będzie wydzielał się. Następnie w temperaturze 36–37°C dodaje się kroplami 3,86 g (0,019 mola) O-etylo-S-n-propylofosforochlorotiolanu w 30 ml acetonitrylu. Mieszaninę tę miesza się przez noc w temperaturze pokojowej, a następnie sączy celem usunięcia chlorku sodowego. Przesącz zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując produkt w postaci oleju o barwie brunatnej, który dalej oczyszcza się chromatograficznie tak jak w przykładzie VIII otrzymując 1,8 g czystego fosforotiolanu.

NMR ($CDCl_3$) δ = 0,95(3H, t, $-CH_2CH_3$), 1,38(3H, t, OCH_2CH_3), 1,67(2H, m, $SCH_2CH_2CH_3$), 2,82(2H, m,

SCH₂CH₂-), 4,28(2H, m, OCH₂CH₃), 6,8-8,8(8H, m, aromatyczne).

B. Wytwarzanie O-etylo-O-(3-(2,4-dwumetylobenzenosulfonyloksy(fenylo)S-n-propylofosforotiolanu.

Wydajność 94%. NMR (CDCl₃) δ = 0,95(3H, t, —CH₂CH₃), 1,40(3H, t, OCH₂CH₃), 1,68(2H, m, SCH₂CH₂CH₃), 2,39(3H, s, CH₃), 2,71(3H, s, CH₃), 2,90(2H, m, SCH₂CH₂), 4,30(2H, m, OCH₂CH₃), 6,90—7,90 (7H, m, aromatyczne).

Przykład XIII A. Wytwarzanie O-(4-)benzenosulfonyloksy (fenylo) O-metylo-D_n-propylofosforotiolanu.

Związek ten otrzymuje się i oczyszcza tak jak w przykładzie XII A stosując 3,7 g (0,015 mola) 4-benzenosulfonyloksy(fenylo) 0,39 g (0,016 mola) wodoru sodowego i 3,09 g (0,016 mola) O-metylo-S-n-propylofosforochlorotiolanu otrzymuje się 5,0 g (83%) fosforotiolanu w postaci oleju o barwie brunatnej. Część tego oleju dalej oczyszcza się chromatograficznie tak jak w przykładzie VIII i otrzymuje produkt w postaci oleju o barwie żółtej.

NMR (CDCl₃) δ = 0,95(3H, t, —CH₂CH₃), 1,61(2H, m, SCH₂CH₂CH₃), 2,85(2H (m, SCH₂CH₂-), 3,88(3H, d, OCH₃), 7,00(H₄, m, aromatyczne), 7,67(5H, m, aromatyczne).

B. Analogicznie wytwarza się związek o wzorze 6, w którym R oznacza grupę C₂H₅, R' oznacza grupę n-C₃H₇, Y oznacza atom siarki, X oznacza atom wodoru, a Z oznacza 4-(C₆H₅SO₂O-).

W tablicy III zestawiono wyniki analizy elementarnej związków o wzorze 6, wytworzonych według przykładów.

Nowe organiczne O-sulfonyloksyfenylo-fosforotiolany i fosforodwutiolany należące do szerokiej klasy związków wytwarzanych powyższym sposobem wykazują użyteczność jako środki stosowane przeciwko stawonogom, szczególnie przeciwko przedstawicielom gromady pajęczaków, która obejmuje roztocze, reprezentowanym przez mszyce i kleszcze oraz owady. Niektóre z tych nowych związków są również aktywne jako nematocydy, ewidcy, larwicydy i fungicydy, zwłaszcza fungicydy fitopatogenne. Początkowa ocena wartości została przeprowadzona na następujących mszycach, owadach i nicieniach:

Stosowany do testowania roztwór zawierający 600 części na milion badanego związku przygotowuje się przez rozpuszczenie tego związku w rozpuszczalniku (aceton/metanol w stosunku 1:1), dodanie środka powierzchniowo-czynnego, a następnie wody, uzyskuje ciecz aceton/metanol/woda w stosunku 10:10:80.

Mieszanie alkoholu i polieteru alkiloarylowego w stosunku 1:1 (znana pod nazwą handlową Triton X-155) oraz zmodyfikowaną żywicę alkidową ftalowoglicerolową (znane pod nazwą handlową Triton B-1956) stosuje się jako środek powierzchniowo-czynny w ilości 31,10 g na 4,545 litra.

Dla testu na mszyce, krążki liścia zaatakowanej mszycami fasoli (*Phaseolus limeanus*) o średnicy 3,17 cm zawierające około 50 mszyc oraz dla testu na mszyce brzoskwinio-ziemniaczane, liście i części zaatakowanego tymi mszycami brokołu szparagowego, zawierające około 50 tych mszyc (*Brassica oleracea italica*), umieszcza się w płytce

Petrieego na zwilżonym kawałku tkaniny bawełnianej. Liście następnie skrapla się roztworem testowym używając tarczy obrotowej. Po 24 godzinach określa się procent zabicia.

Tablica II

Symbol kodowy	Nazwa zwyczajowa	Nazwa łacińska
TSM	Przędziorek chmielowiec	<i>Tetranychus urticae</i>
GPA	Mszyca brzoskwinio-ziemniaczana	<i>Myzus persicae</i>
BB	Meksykański szkodnik roślin strączkowych	<i>Epilachna varicestis</i>
AW	Sówka południowa	<i>Spodoptera eridania</i>
BW	Kwieciak bawełnowiec	<i>Anthonomus grandis</i>
LST	Kleszcz amerykański	<i>Amblyoma americanus</i>
HF	Mucha domowa	<i>Musca domestica</i>
SF	Mucha bydlęca	<i>Stomoxys calcitrans</i>
Nema	Mątwik korzeniowy	<i>Meloidogyne incognita</i>

Dla testu na meksykańskie szkodniki roślin strączkowych i sówki południowe (*Epilachna varicestis* i *Spodoptera eridania*), zaatakowane liście na kawałkach zwilżonej bibuły filtracyjnej spryskuje się tak jak przy teście na mszyce i suszy. Jedna z płytek zawiera 10 larw trzeciego stadium rozwoju wylęgowego meksykańskiego szkodnika roślin strączkowych, inne zaś zawiera 10 larw trzeciego stadium sówki południowej. Płytki nakrywa się i po 48 godzinach określa się procent zabicia.

Dla testu na muchy domowe i kwieciaka bawełnowca stosuje się ćwierćlitrowe słoiki szklane z zakręconym wieczkiem. Jako pokarm dla kwieciaka bawełnowca umieszcza się wewnątrz kawałek jabłka, a dla muchy domowej osłodzoną cukrem wodę. Do testowania używa się 10 dojrzałych osobników kwieciaka bawełnowca i 20 dorosłych much domowych. Słoiki zawierające owady spryskuje się za pomocą tarczy obrotowej. Procent zabicia w przypadku kwieciaka bawełnowca określa się 48 godzin po spryskaniu. W teście na muchy domowe, procent przewrócenia się określa się po 1 godzinie od spryskania, a procent zabicia po 24 godzinach.

Dla testu na kleszcze, plastikową podstawkową płytkę Petrieego zawierającą kawałek bibuły filtracyjnej spryskuje się badanym związkiem. Po wysuszeniu bibuły dodaje się za pomocą pipety niewielką ilość wody aby zapewnić właściwą wilgotność. W płytkach umieszcza się około 50 larw kleszczy amerykańskich i nakrywa szczelnym wieczkiem plastikowym. Po 24 godzinach określa się procent zabicia.

Dla testu na muchy bydlęce, w ćwierćlitrowych szklanych słoikach Masena z kawałkiem bibuły filtracyjnej wewnątrz umieszcza się 20 męskich i żeńskich osobników w wieku 3—5 dni. Celem uwięzienia owadów, słoiki zamyka się nakrywką siat-

Elementarna analiza związków o wzorze ogólnym 6 *

Przykład Nr	Z	X	R	R'	Wyniki obliczone (stwierdzone)				
					Y	C	H	P	S
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	4-CH ₃ SO ₂ O	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O	40,7 (40,6)	5,40 (5,48)	8,74 (8,97)	18,0 (18,3)
IIA	2-CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O	40,7 (40,6)	5,40 (5,49)	8,74 (8,70)	18,1 (18,1)
IIB	4-n-C ₄ H ₉ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O	45,4 (45,5)	6,36 (6,48)	7,81 (7,55)	—
IIIA	SCH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O	40,7 (40,7)	5,40 (5,64)	8,74 (8,68)	—
IIIB	4-CH ₃ SO ₂ O-	dwuchloro	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O	34,1 (34,3)	4,05 (4,40)	7,32 (7,33)	—
IVA	3-CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ izo	O				
IVB	3-CH ₃ SO ₂ O-	dwuchloro	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O	34,1 (34,7)	4,05 (5,11)	7,32 (6,65)	
IVC	3-CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ II.rzęd.	O				
VA	3-ClCH ₂ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O				
VB	3-CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O				
VC	4-C ₂ H ₅ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O				
VI	3-CH ₃ SO ₂ O-	H	CH ₃	C ₃ H ₇ n	O				
VIIA	4-CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	S				
VIIIB	3-CH ₃ SO ₂ O	5-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O				
VIIIC	3-ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O				
VIII	4-(ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O				
IXA	3-(ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O	49,0 (48,8)	5,08 (5,11)	7,44 (7,44)	15,4 (15,8)
IXB	4-(4'-CH ₃ ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O	50,2 (50,4)	5,32 (5,38)	7,20 (7,05)	14,9 (14,8)
IXC	4-(4'-Cl ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O	45,3 (45,2)	4,47 (4,42)	6,87 (7,19)	14,2 (14,1)
X	4-(ϕ CH ₂ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O				
XIA	3-(3',4'-diCl ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O	42,1 (43,2)	3,94 (4,37)	6,38 (6,29)	
XIB	3-(4'-NO ₂ ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O	44,3 (44,8)	4,37 (4,64)	6,71 (6,98)	
XIC	3-(4'-F ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ izo	O				
XID	4-(4'-Br ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ II.rzęd.	O				
XIE	4-(2'-NO ₂ ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ izo	O				
XII	3-(3'-NO ₂ ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	O				
XIIB	3-(2'-4'-diCH ₃ ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	O				
XIIIA	4-(ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	S				
XIIIB	4-(ϕ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇					

*) Budowa związków dla których brakuje danych analitycznych została potwierdzona przez NMR.

kową. Słoiki z muchami spryskuje się bezpośrednio spryskiwaczem zaopatrzonym w tarczę obrotową. Muchy przytrzymuje się w temperaturze 27° C przy 55° wilgotności względnej, co pozwala stwierdzić przewrócenie się ich po 1 godzinie i śmierć po 24 godzinach. Wynik tych obserwacji stanowi ilość much przewróconych lub zabitych w stosunku do całkowitej ilości testowanych osobników.

Dla testu na niciepie, stosuje się jednorodny kompost ze zmacerowania mieszką korzeni pomidorów dokładnie przemieszaną z naroślami korzeniowymi zawierającymi niciepie. Roztwór testo-

55 wy w ilości 10 ml dodaje się do 200 ml tego podłoża w słoikach 0,5 kilogramowych, utrzymując stężenie około 30 części na milion. Zawartość słoika wstrząsa się aby zapewnić gruntowne wymieszanie, potem zaraz odkrywa i pozostawia na 24 godzin. Zawartość tę przenosi się do 3 plastikowych naczyń, w których później zasadza się 3 nasiona ogórków (*Cucumis sativus*). Po około 23 dniach rośliny wyjmują się i poddaje badaniu system korzeniowy na obecność narośli. Miara badania jest 25 narośli lub mniej.

65 Tablica IV podaje wyniki badań biologicznych.

Tablica IV

Dane dotyczące aktywności roztoczebójczej, owadobójczej i nicieniobójczej — % zwalczania itp. przy stężeniu 600 części na milion

Związek z przy- kładu Nr	Mucha domowa								Mucha bydlęca		
	TSM	GPA	BB	AW	BW	LST	KD	Zabite	KD	Zabite	Nicenie
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	100	100	100	100	80	100	100	100	100	100	+
IIA	100	100	100	100	100	100	100	100	25	100	+
IIB	100	100	100	100	20	90	100	100	100	100	+
IIIA	100	100	100	100	100	90	85	100	75	100	+
IIIB	100	100	100	100 ^{a)}	100	NT	100	100	100	100	—
IVA	100	100	100	100 ^{a)}	100	NT	100	100	100	100	+
IVB	100	100	100	100	100	NT	100	100	100	100	—
IVC	100	100	100	100	100	NT	100	100	100	100	+
VA	100	100	100	100	80	NT	100	100	0	95	+
VB	100	69	100	100	40	NT	60	60	0	70	+
VC	100	100	100	100	0	NT	100	100	100	100	+
VI	100	100	100	100	80	NT	100	100	30	100	NT
VIIA	100	100	100	100	60	NT	100	100	0	100	NT
VIIB	100	76	100	100	40	NT	90	100	30	100	NT
VIIC	100	100	100	100	40	NT	100	100	100	100	NT
VIII	100	100	100	100	60	0	100	100	90	100	+
IXA	100	100	100	100	0	100	100	100	100	100	+
IXB	100	100	100	100	0	85	95	100	70	100	—
IXC	100	100	100	100	0	90	100	100	100	100	+
X	100	100	100	100	0	0	100	100	85	100	+
XIA	100	100	100	100	100	90	100	100	80	100	+
XIB	100	100	100	100 ^{a)}	0	NT	45	90	75	100	+
XIC	100	100	100	100	60	NT	100	100	100	100	+
XID	100	100	100	100	80	NT	100	100	100	100	+
XIE	100	100	100	100	100	NT	100	100	100	100	NT
XIIA	100	100	100	100	100	NT	100	100	30	100	NT
XIIB	100	100	100	100	60	NT	0	0	30	50	NT
XIIIA	100	100	100	100	20	NT	100	100	80	100	NT
XIIIB	100	100	92	100	0	NT	40	100	0	85	NT

a) = % zwalczania przy stężeniu 150 części na milion

b) = + znaczy zwalczenie

c) = — znaczy niezwalczenie

NT = nie badano

KD = przewrócenie się

Badania na aktywność jajobójczą i larwobójczą związków wchodzących w skład środka według wynalazku zostały przeprowadzone celem ujawnienia i tych zdolności.

Dla testu odnoszącego się do mszyc, jaja i larwy przedziorka chmielowca były badane w ten sposób, że obszary liści fasoli zawierające około 100 jaj umieszcza się na wilgotnej tkaninie bawełnianej w płytce Petriego i spryskuje za pomocą tarczy obrotowej roztworem testowym o stężeniu 150 części na milion. Po 6 dniach przeprowadza się oględziny mikroskopowe. Nierozwinięte jaja oraz martwe i żywe larwy liczy się i określa procent aktywności jajobójczej i larwobójczej.

Dla testu obejmującego jaja i larwy amerykańskiego mławika korzeniowego, dwa podkłady długości 4,25 cm bibuły filtracyjnej umieszcza się w

małych płytkach Petriego i spryskuje za pomocą tarczy obrotowej roztworem badanego związku o stężeniu 600 części na milion a później suszy na powietrzu. Na bibułę taką przenosi się pipetą wodę zawierającą w 1 ml około 100 jaj i płytki zakrywa się. Po 6 dniach przeprowadza się oględziny mikroskopowe. W ten sposób określa się procent zabicia jaj i larw.

Dla testu odnoszącego się do larw komarów, 20 3-dniowych larw komarów żółtej febry (*Aedes aegypti*) umieszcza się w styropianowych naczyniach zawierających 100 ml wody, do której uprzednio dodano roztworu testowego wybranego związku o stężeniu 1 część na milion. Po 24 godzinach określa się procent zabicia.

Tablica V podaje wyniki badań na zdolność jajobójczą i larwobójczą.

17
Tablica V

Badania jajobójczości i larwobójczości

Związek z przy- kładu Nr	Sówka zbożo- wa przy stę- żeniu 600 części na milion		Przędziorek chmielowiec przy stężeniu 150 części na milion		Larwy ko- mara przy stężeniu 1 część na milion
	O	L	O	L	
I	62	100	0	0	50
IIA	0	100	72	92	85
IIB	66	100	0	95	100
IIIA	41	87	100	—	100
IIIB	NT	NT	NT	NT	100
IVA	86	100	NT	NT	100
IVB	0	66	NT	NT	100
IVC	90	100	NT	NT	100
VA	92	100	NT	NT	100
VB	75	80	NT	NT	100
VC	69	100	NT	NT	100
VI	0	100	NT	NT	100
VIIA	54	100	NT	NT	NT
VIIB	62	100	NT	NT	100
VIIC	0	100	NT	NT	100
VIII	59	100	55	100	100
IXA	0	100	0	100	100
IXB	0	100	36	93	100
IXC	40	96	64	69	100
X	29	100	50	50	100
XIA	0 ^{a)}	30 ^{a)}	43	93	100
XIB	50	93	NT	NT	100
XIC	0	100	NT	NT	100
XID	54	100	NT	NT	100
XIE	47	100	NT	NT	100
XIIA	0	100	NT	NT	100
XIIB	0	88	NT	NT	100
XIIIA	0	100	NT	NT	100
XIIIB	0	100	NT	NT	100

NT = nie badano

a) = % zwalczania przy stężeniu 150 części na milion

Badania związków o wzorze 1 wchodzących w skład środka według wynalazku na zdolność grzybobójczą przeprowadza się w teście liściowym. Ogólne postępowanie przy teście tego rodzaju polega na umieszczeniu roślin w doniczkach w warunkach odpowiadających wrażliwości na badanie zakażenia, spryskiwaniu ich testowanym roztworem lub zawiesiną przy użyciu poruszającej się taśmy i pozostawieniu do wyschnięcia. Rośliny są zakażone następnie odpowiednimi sporami grzybowymi i inkubowane aż do wystąpienia objawów chorobowych. Procentowość zwalczania tej choroby jest rejestrowana.

Związki wchodzące w skład środka według wynalazku są badane w stężeniu 300 części na milion w roztworze lub zawieszynie; przygotowanej w ten sposób, że do mieszaniny acetonu i metanolu w stosunku 50:50 zawierającej wagowe ilości badanego fungicydu dodaje się równą objętość wody.

Niektóre choroby roślin zwalczane przez środek według wynalazku są następujące:

18
Symbol ko- Nazwa
dowy zwyczajowa Nazwa łacińska

BPM	Pleśń roślin strączkowych (mącznik fasolowy)	Erisphe polygoni
GDM	Mączniak rzekomy winorośli	Plasmopara viticola
RB	Zaraza ryżowa	Piricularia oryzae
TLB	Zaraza ziemniaczana	Phytophthora infestans
WLR	Rdza pszeniczna	Puccinia recondita

Tablica VI podaje wyniki badań na zdolność grzybobójczą.

Tablica VI
Dane dotyczące grzybobójczości
Procent zabicia przy stężeniu 300 części na milion

Związek wg przy- kładu Nr	BPM	GDM	RB	TLB	WLR
I	E	E	B	E	E
IIA	E	B	A	NT	A
IIIA	E	E	E	E	E
VIII	E	E	B	B	B
IXA	A	B	A	B	E
IXB	A	A	A	B	E

NT = nie badano

Nowe związki wchodzące w skład środka według wynalazku nadają się do stosowania jako środki ochrony roślin do zwalczania szkodliwych i dokuczliwych organizmów chorobotwórczych. Szkodniki jakie mogą być niszczone należą do stawonogów, owadów i roztocza we wszystkich stadiach rozwoju, nicieni i grzybów, zwłaszcza grzybów fitopatogennych. Generalnie biorąc, w przemysłowych uprawach, rolnictwie, hodowli zwierząt, ogrodnictwie, np. w ogrodach botanicznych, uprawach leśnych, uprawach cieplarnianych i inspektoratowych — zwalczanie zarazy osiąga się przez zastosowanie związków w ilościach skutecznych zarówno bezpośrednio działając na zwalczane szkodniki jak i na obszary, które mają być chronione przed ich atakiem. Traktowanie kompozycji według wynalazku zwierząt hodowlanych i ich bezpośredniego otoczenia, warunkuje obszar dla ochrony przed różnymi dokuczliwymi ektoparazytami lub endoparazytami owadami i roztoczami.

W szczególności środek według wynalazku służy do podniesienia wartości produktów przemysłowych zarażonych owadami, roztoczami, nicieniami i fitopatogennymi grzybami, dzięki czemu przynajmniej jedna ze wspomnianych zaraz może być zwalczana przez zastosowanie związku o wzorze ogólnym 1 w ilościach skutecznie działających.

Produkty przemysłowe, do których można zastosować środek według wynalazku, obejmują artykuły pochodzenia roślinnego znajdujące się w obrocie handlowym, zazwyczaj w stanie dojrzewania,

takie jak żywność dla ludzi, pasza, materiał drzewny, owoce, orzechy itp. zbiory.

Srodek według wynalazku może być stosowany w postaci form użytkowych, sproszkowanych jako koncentraty w postaci emulsji, zgranulowane itp, w których to formach użytkowych O-sulfonyloksyfenylo-fosforotiolany lub fosforodwutioany występują w stężeniu 0,000001—99% wagowych, korzystnie 1—95% wagowych. W tych formach użytkowych O-sulfonyloksyfenylo-fosforotiolany lub fosforodwutioany są rozrzedzone cieczą lub nośnikami stałymi, nieszkodliwymi w rolnictwie i jeśli jest to pożądane, wprowadza się do nich również odpowiednie dodatki, jak środki powierzchniowo-czynne. Stosowane zazwyczaj do tego celu środki powierzchniowo-czynne można znaleźć w publikacji „Detergents and Emulsifiers Annual: (John W. McCutcheon).

O-sulfonyloksyfenylo-fosforotiolany lub fosforodwutioany mogą być naniesione lub zawieszane ze stałymi nośnikami przygotowanymi do postaci ostatecznej, jak np. glinki, nieorganiczne krzemiany, węglany i krzemionki. Do tego celu można również zastosować nośniki organiczne.

Koncentraty proszkowe są zazwyczaj wytwarzane w przypadkach gdy O-sulfonyloksyfenylo-fosforotiolany mają występować w ilości 20—80% wagowych. Granulkowe formy użytkowe są wytwarzane przy użyciu nośnika w formie granulek lub pastylek, takie jak glinki granulowane, włókienka, węgiel drzewny lub kolby kukurydzy i mogą zawierać 1—25% wagowych aktywnych składników.

Proszki zwilżalne jako formy użytkowe środka według wynalazku są wytwarzane przez wprowadzenie związków o wzorze 1 do obojętnego, ostatecznie przygotowanego stałego nośnika wraz ze środkiem powierzchniowo-czynnym, który może być jednym lub więcej czynnikami emulgującym, nawilżającym i dyspergującym, albo z ich mieszaniną. O-sulfonyloksyfenylo-fosforotiolany lub fosforodwutioany występują zazwyczaj w ilości 10—80% wagowych, zaś środki powierzchniowo czynne 0,5—10% wagowych.

Odpowiedni sposób przygotowania formy użytkowej w postaci stałej polega na impregnowaniu O-sulfonyloksyfenylo-fosforotiolanami lub fosforodwutioanami stałego nośnika wykorzystując do tego celu lotny rozpuszczalnik, taki jak aceton. W ten sposób inne materiały pomocnicze, jak aktywatory, środki wzmacniające przyczepność, odżywki dla roślin, środki wzmagające synergizm i inne mogą być też wprowadzone.

Formy użytkowe w postaci koncentratów zdolnych do tworzenia emulsji mogą być wytwarzane przez rozpuszczenie związków o wzorze 1 w organicznym rozpuszczalniku, który jest możliwy do stosowania w rolnictwie i dodanie emulgującego środka rozpuszczającego się w tym rozpuszczalniku.

Odpowiednie rozpuszczalniki zazwyczaj nie mieszają się z wodą i mogą to być węglowodany, ketony, estry, alkohole i organiczne rozpuszczalniki z grupy amidów. Powszechnie stosuje się mieszaniny rozpuszczalników. Środki powierzchniowo-czynne, jak środki emulgujące mogą zawierać 0,5—

10% wagowych koncentratu emulgującego i mogą mieć charakter anionowy, kationowy lub niejonowy. Koncentrat składników aktywnych może być różny i może ich zawierać 10—80% wagowych, korzystnie 25—50% wagowych.

Związki o wzorze 1 dla użycia jako czynniki pestycydowe winny być stosowane w skutecznych ilościach, które byłyby wystarczające dla zapewnienia ich aktywności jako środków ochrony roślin, znaną techniką. Obejmuje to stosowanie tych związków na obszarach które mają być chronione przed zarazami w ilościach skutecznych w połączeniu z nośnikami możliwymi do stosowania w rolnictwie. Jednakże w pewnych sytuacjach może być korzystne stosowanie tych związków bezpośrednio na chronionych obszarach bez jakichkolwiek istotnych ilości nośnika. To jest szczególnie skuteczne w przypadku, gdy fizyczna natura substancji trujących pozwala na stosowanie ich w mniejszych rozmiarach, to jest, gdy związki te są w postaci płynnej na bazie wysokowrzących rozpuszczalników.

Rozmiary stosowania są oczywiście różne i zależą od celu takiego stosowania, rodzaju związków wykorzystywanych jako pestycydy, częstotliwości stosowania itp.

Przez „nośniki możliwe do stosowania w rolnictwie” rozumie się każdą substancję chemicznie połączoną na zasadzie dyfuzji, która może być rozpuszczona i zdyspergowana bez umniejszenia skuteczności czynnika toksycznego i która nie powoduje złych wpływów na środowisko, jak gleba, zbiory rolnicze i wyposażenie rolnicze. Wiele z powyższych form użytkowych może być zastosowane do zwierząt dla zwalczania pasożytów.

W przypadku stosowania środka jako insektycydu i akarycydu mogą być stosowane rozcieńczone spryskiwania przy stężeniu 0,000—5—10 kg składników aktywnych na 45 litrów cieczy do spryskiwania. Zazwyczaj stosuje się 0,005—2,5 kg na 45 litrów. W przypadku bardziej stężonych spryskiwań ilość aktywnego składnika wzrasta przy zastosowaniu współczynnika 2—12. W przypadku opryskiwań rozcieńczonych stosuje się zazwyczaj takie opryskiwanie roślin, które odpowiada bardziej skoncentrowanemu opryskiwaniu o mniejszych wymiarach, a opryskiwanie ma postać mgiełki.

Dla użycia jako nematocydu lub insektycydu glebowego środek według wynalazku może być stosowany w formie użytkowej stałej, korzystnie w postaci granulek, przez sianie rzutowe, nawożenie pod korzeń, worywanie lub zaprawianie nasion. Można stosować 0,5—25 kg na 0,4 ha.

W przypadku worywania w glebę środek według wynalazku może być zmieszany z ziemią w stosunku 2—100 części na milion substancji czynnej.

Dla użycia jako fungicydu, środek według wynalazku może być stosowany jako opryskiwanie grzybobójcze konwencjonalnymi metodami jak wielkopojemnościowe, hydrauliczne spryskiwania, niskopojemnościowe spryskiwania, opryskiwania z podmuchem powietrznym i rozpylanie. Rozcieńczenie i wielkość stosowania zależy od rodzaju urządzeń, metody, rodzaju zwalczanych chorób, lecz zalecane

skuteczne ilości wynoszą 0,45—22,68 substancji czynnej na 0,4 ha.

Jako ciecz grzybobójcza do zaprawiania nasion, ilość środków trujących, osadzających się na nasionach wynosi zazwyczaj 3,1—620 gramów na 45,3 kg nasion. Jako fungicyd glebowy związek chemiczny może być wprowadzony do gleby lub zastosowany powierzchniowo w ilości 0,045—22,68 kg na 0,4 ha. Jako fungicyd liściowy, związek trujący jest zazwyczaj stosowany do roślin wyrosniętych, w ilości 1,26—4,53 kg na 0,4 ha.

Środek według wynalazku może być używany jako jedyny środek pestycydowy lub w połączeniu z innymi bakteriocydami, fungicydami, insektydami, akarycydami, nematocydami i innymi pestycydami.

Kompozycje te mogą być stosowane równolegle zazwyczaj jako mieszanina, lub w kolejności w połączeniu z innymi pestycydami, które są opisane w Pesticide Manual, British Crop Protection Council, 4 wydanie 1975 r. Te inne pestycydy muszą być zgodne oczywiście z nowymi związkami, stanowiącymi substancję czynną środka według wynalazku i przemysłowymi produktami, do których się je stosuje.

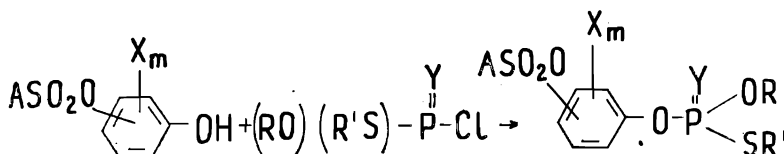
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek szkodnikobójczy, zawierający jako substancję aktywną związek fosforoorganiczny, środek pomocniczy, nośnik oraz ewentualnie inną substancję biologicznie czynną, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 0,000001—99% wagowych nowych związków fosforoorganicznych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R' oznacza grupę

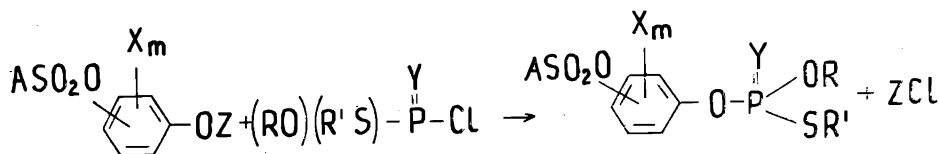
alkilową o 3—6 atomach węgla, Y oznacza atom tlenu lub atom siarki, X oznacza atom chlorowca, grupę alkilową o 1—5 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—5 atomach węgla, m oznacza liczbę całkowitą równą 0—3, A oznacza grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, ewentualnie podstawioną atomami chlorowca w ilości do 3 atomów, albo grupę cykloalkilową o 5—6 atomach węgla albo ugrupowanie aryłowe o ogólnym wzorze 4 lub 5, w którym X' oznacza grupę nitrową atom chlorowca, grupę alkilową o 1—5 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—5 atomach węgla, zaś m' oznacza liczbę całkowitą równą 0—3.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 1—95% wagowych związku o wzorze 1 oraz jako środek pomocniczy ciekłą bazę emulsyjną, pył, proszek zwilżalny oraz ewentualnie inne pestycydy.

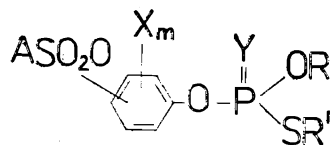
3. Środek szkodnikobójczy, zawierający jako substancję aktywną związek fosforoorganiczny, środek pomocniczy, nośnik oraz ewentualnie inną substancję biologicznie czynną, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 0,000001—99% wagowych nowych związków fosforoorganicznych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R' oznacza grupę alkilową o 3—6 atomach węgla, Y oznacza atom tlenu lub atom siarki, X oznacza atom chlorowca, grupę alkilową o 1—5 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—5 atomach węgla, m oznacza liczbę całkowitą 0—3, a A oznacza grupę aryloalkilową o 7—10 atomach węgla, przy czym wchodzące w jej skład ugrupowanie aryłowe zawiera do 3 podstawników takich jak grupy nitrowe, atomy chlorowca, grupy alkilowe o 1—5 atomach węgla albo grupy alkoksylowe o 1—5 atomach węgla.



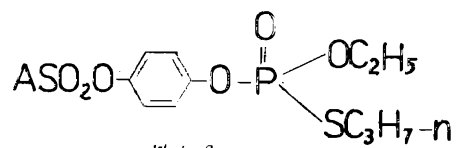
Schemat 1



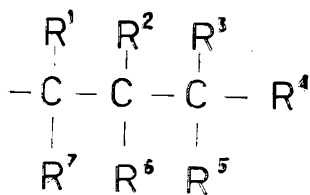
Schemat 2



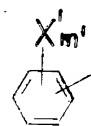
Wzór 1



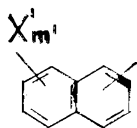
Wzór 2



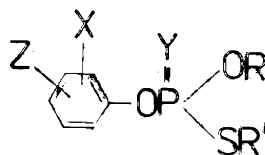
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6