

Nowe pochodne estrów lub amidów estrów kwasów S-[1,6-dwuwodoro-6-keto-pirydazynylo-/1-metylo-]/tio-/dwo-/tio-fosforowych (fosfonowych) mają znacznie lepsze działanie owadobójcze, również na owady gleby, roztocobójcze i nicieniobójcze niż znane związki o analogicznej budowie i takim samym kierunku działania. Substancje czynne wzbogacają zatem stan techniki.

Ponadto, związki te zmniejszają wielkie zapotrzebowanie na coraz nowe substancje czynne w dziedzinie środków szkodnikobójczych. Wynika to stąd, że środkiem znajdującym się w handlu stawia się coraz większe wymagania ze względu na ochronę środowiska, takie jak nieznaczna toksyczność dla ciepłokrwistych i roślin, szybsza odbudowa w roślinie i na roślinie w krótszych czasach karencyjnych, skuteczność działania przeciwko szkodnikom uodpornionym itp.

W przypadku stosowania np. 1,6-dwuwodoro-1-chlorometylo-3-chloro-6-ketopirydazyny i soli potasowej kwasu 0-etylometanodwutiofosfonowego względnie estru 0,0-dwuetylowo-S-[1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-6-ketopirydazynylo-/1-metylowego] kwasu dwutiofosforowego i jodku metylu jako substancji wyjściowych, przebieg obu reakcji przedstawia schemat 1.

Substancje wyjściowe stosowane w sposobie przedstawiają ogólnie wzory 2-5, w którym R_1 oznacza korzystnie prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy lub alkoksyalikilowy o 1-4 atomach węgla w każdym łańcuchu alkilowym, R_2 oznacza korzystnie prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy, grupę alkilową, alkiloaminową, alkenyloaminową o prostych lub rozgałęzionych rodnikach i najwyżej 4 atomach węgla w każdym łańcuchu alkilowym, ponadto oznacza grupę aminową lub rodnik fenyłowy, R_3 oznacza atom chloru, bromu, grupę hydroksylową, dwualkoksy/tiono-/fosforyloksylową, alkanoiloksylową, dwualkilokarbamoiloksylową, alkilosulfonyloksylową, alkenyloksylową, alkinylksylową, karbalkoksyalkoksylową, o najwyżej 3 atomach węgla oraz cyjanometyloksylową, R_4 i R_5 oznaczają atomy wodoru, rodniki metylowe, atomy chloru, bromu lub razem oznaczają pierścień benzenowy, R_6 oznacza korzystnie rodnik alkilowy, alkenyloowy, alkinylowy, grupę alkilosulfonylową, alkanoilową, dwualkilokarbamoilową, dwualkoksy-/tio-/fosforylową, karbalkoksyalkilową o najwyżej 3 atomach węgla w łańcuchu alkilowym oraz grupę cyjanometylową, M oznacza korzystnie sód lub potas.

Stosowane jako substancje wyjściowe 1-chlorowcometylopirydazyny o wzorze 2 są częściowo nowe, można je wytworzyć w znany sposób przez reakcję pirydazynonów z wodnym roztworem formaldehydu w podwyższonej temperaturze i otrzymane przy tym związki hydroksymetylowe poddaje się reakcji również w temperaturze podwyższonej z chlorkiem tionylu ewentualnie w rozpuszczalniku lub rozcieniaczniku według przebiegu podanego w schemacie 2.

Przykładami związków o wzorze 2 są: 3-chloro-, 3-bromo-, 3-hydroksy-, 3-dwumetoksyfosforyloksy-,

3-dwumetoksytiofosforyloksy-, 3-dwumetoksyfosforyloksy-, 3-dwumetoksytiofosforyloksy-, 3-dwu-n-propoksyfosforyloksy-, 3-dwu-n-propoksytiofosforyloksy-, 3,4,5-trójkloro-2-hydroksy-4,5-dwuchloro-, 3-hydroksy-4,5-dwubromo-, 3-chloro-4- lub -5-metylo-, 3-chloro-4- lub -5-etylo-, 1,6-dwuwodoro-6-keto-1-chlorometylopirydazyna, następnie 4-chloro-, 4-bromo-, 4-metoksy-, 4-hydroksy-, 4-dwumetoksyfosforyloksy-, 4-dwumetoksytiofosforyloksy-, 1,2-dwuwodoro-1-keto-2-chlorometyloftalazyna.

Ponadto stosowane jaką związki wyjściowe sole estrów lub amidów estrów kwasów /tio-/dwo-/tio-fosforowych (fosfonowych) o wzorze 3 są w znacznej części znane i można je wytworzyć w znany sposób, polegający na traktowaniu odpowiednich halogenków kwasowych estrów lub amidów estrów siarkowodorem wobec węglanów względnie w alkoholowym roztworze alkalicznym, według schematu 3, w którym Hal , R_1 , R_2 i M mają wyżej podane znaczenie.

Stosuje się np. niżej podane sole sodowe lub potasowe: kwasów 0-metylo-, 0-etylo-, 0-n-propylo-, 0-izo-propylo-, 0-metoksymetylo-, 0-etoksymetylo-, 0-etoksyetylo-, 0-etoksypropylo-metanc-, lub -etano-, -propano- lub benzoilo-/tio-/dwo-/tiofosfonowego, ponadto kwasów 0-metylo-N-metyloamido-, 0-metylo-N-etyloamido-, 0-metylo-N-n-propyloamino-, 0-metylo-N-izopropylamido-, 0-etylo-N-metyloamido-, 0-etylo-N-etyloamido-, 0-etylo-N-n-propyloamido-, 0-etylo-N-izopropylamido-, 0-etylo-N-butylamido-, 0-etylo-N-allilamido-, 0-etylo-N-II-rzęd.-butylamido-, 0-etylo-N-III-rzęd.-butylamido-, 0-metoksymetylo-N-etyloamido-, 0-etoksyetylo-N-etyloamido-, 0-n-propoksyetylo-N-n-propyloamido-, 0-n-propoksyetylo-N-izo-propyloamido-/tio-/dwo-/tio-fosforowego oraz odpowiednie podstawione amidy.

Stosowane w sposobie wytwarzania związków o wzorze 1 substancje wyjściowe o wzorze 5 są znane z literatury i można je łatwo wytworzyć w skali technicznej.

Na przykład stosuje się: jodek metylu i etylu, bromek metylu, etylu, allilu i propargilu, ester etylowy kwasu chloro- lub bromooctowego, chloro-acetonitryl, chlorek acetylu, chlorek kwasu 0,0-dwumetylo-, dwuetylo- i dwupropylofosforowego lub tiofosforowego, chlorek dwumetylo- lub dwuetylokarbamoilu, chlorek kwasu metano- i etano-sulfonowego.

W reakcji wytwarzania związków o wzorze 1 stosuje się: na przykład niżej podane fosforylowane pochodne 1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-6-keto-pirydazyny o wzorze 4;

estry: 0-metylo-S-metylo-, 0-metylo-S-etylo-, 0-metylo-S-n-propylo-, 0-metylo-S-izo-propylo-, 0-metylo-S-n-butyl-, 0-metylo-S-III-rzęd.-butyl-, 0-etylo-S-etylo-, 0-etylo-S-n-propylo-, 0-etylo-S-izo-propylo-, 0-etylo-S-n-butyl-, 0-etylo-S-II-rzęd.-butyl-, 0-n-propylo-S-etylo-, 0-n-propylo-S-izopropylo-, 0-butyl-S-n-propylo-, 0-metoksyetylo-S-etylo-, 0-etoksyetylo-S-n-propylo-, 0-etoksyetylo-S-n-butyl-, 0-n-propoksyetylo-S-izo-propylo-wo-S-[1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-6-keto-pirydazynylo-/1-

-metylowej kwasów dwutiofosforowych i odpowiednie tiono związki i 4,5-dwuchlorowcopodstawione pochodne, ponadto estry S-[1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-6-keto- lub 1-6-dwuwodoro-3-hydroksy-4,5-dwuchloro- lub -dwubromo-6-keto-pirydazynylo-/1/-metylowe kwasów 0-metylo-N-metyloamido-, 0-metylo-N-etyloamido-, 0-metylo-N-n-propyloamido-, 0-metylo-N-izopropyloamido-, 0-etylo-N-etyloamido-, 0-etylo-N-propyloamido-, 0-etylo-N-izopropyloamido-, 0-etylo-N-n-butyloamido-, 0-etylo-N-alliloamido-, 0-etylo-N-propargiloamido-, 0-n-propyl-C-N-etyloamido-, 0-izo-propylo-N-etyloamido-, N-izo-propylo-amido-tiofosforowych odpowiednie dwutiozwiązki oraz niepodstawione amidy. Ponadto estry 0-metylo-, 0-etylo-, 0-n-propylo-, 0-izo-propylo-, 0-n-butylo-, 0-II-rzęd.-butylo-, 0-III-rzęd.-butylo, 0-etoksymetylo-, 0-etoksyetylo-, 0-n-propoksyetylo-owo-S-[1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-6-keto- lub 1-6-dwuwodoro-3-hydroksy-4,5-dwuchloro- lub dwubromo-6-keto-pirydazynylo-/1/-metylowej kwasów metano-, lub etano-, -n-propano-, -izo-propano-, -benzenotiofosfonowych i odpowiednie ich dwutiozwiązki i pochodne 1-keto-4-hydroksyftalazyny.

Wytwarzanie związków o wzorze 1 prowadzi się ewentualnie w odpowiednich rozpuszczalnikach lub rozcieńczalnikach. W tym celu stosuje się praktycznie wszystkie obojętne rozpuszczalniki organiczne, zwłaszcza alifatyczne i aromatyczne, ewentualnie chlorowane węglowodory takie jak benzen, toluen, ksylen, benzyna, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorobenzen lub etery, np. eter etylowy, butylowy, dioksan, ponadto ketony, np. aceton, metyloetyloketon, metyloizopropylketon i metyloizobutyloketon, oprócz tego nityle takie jak aceto- i propylonitryl lub również amidy, np. dwumetyloformamid.

Jako akceptory kwasu można stosować praktycznie wszystkie zwykłe akceptory kwasów, korzystnie węglany i alkoholany metali alkalicznych np. węglan, metylen, lub etylen sodu i potasu III-rzęd.-butylan potasu.

Temperatura reakcji może zmieniać się w szerokim zakresie. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 0—100°C, krczystnie 20—50°C i zwykle pod normalnym ciśnieniem.

Substancje wyjściowe wprowadza się w stosunku równomolowym lub stosuje się ewentualnie nieznaczny nadmiar soli kwasu fosforowego o wzorze 3. Przeważnie wkrapla się reagent o wzorze 3 ewentualnie w jednym z podanych rozpuszczalników do związku chlorowcometylopirydazyny o wzorze 2 i mieszaninę poddaje się przereagowaniu, ewentualnie ogrzewając, przez kilka godzin. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną wylewa się do wody, wytrząsa się z rozpuszczalnikiem organicznym, np. benzenem i następnie fazę organiczną przerabia się np. przez przemycie, osuszenie i destylację.

W drugim wariantcie wkrapla się na ogół halogenek o wzorze 5 w nieznacznym nadmiarze do fosforylowanego reagentu pirydazynowego o wzorze 4, ewentualnie w jednym z podanych rozpuszczalników oraz wobec akceptora kwasu i wsad, ewentualnie ogrzewając, reaguje się przez jedną

lub kilka godzin. Po ochłodzeniu mieszaninę rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym i fazę organiczną przerabia się w zwykły sposób, np. przez przemycie, osuszenie i destylację.

Nowe związki otrzymuje się częściowo w postaci olejów, które nie destylują bez rozkładu, lecz można je uwolnić od resztek lotnych składników, a tym samym oczyścić przez tak zwane „poddestylowanie”, to jest dłuższe ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem do umiarkowanego podwyższonej temperatury. Do ich charakterystyki służy współczynnik załamania światła. Częściowo otrzymuje się te produkty w postaci krystalicznej, w tym przypadku do ich charakterystyki służy temperatura topnienia.

Jak już podano, nowe pochodne estrów lub amidów estrów kwasów S-[1,6-dwuwodoro-6-keto-pirydazynylo-/1/-metylo- /tio-/dwu-/tio- fosforowych (fosfonowych) odznaczają się doskonałym działaniem owadobójczym również na owady gleby, roztozobójczym i nicieniobójczym. Wykazują one przy nieznacznej fitotoksyczności doskonałe działanie przeciwko owadom o narządzie gębowym ssącym i gryzącym.

Wyżej podane właściwości umożliwiają stosowanie związków o wzorze 1 z dobrym wynikiem w ochronie roślin, w higienie, w przechowywalnictwie jako środków szkodnikobójczych.

W niżej podanych przykładach stosowania I—VI testowano substancje czynne środka według wynalazku na ich skuteczność przeciwko szeregowi szkodników w porównaniu ze znanymi produktami. Poszczególne badane substancje w różnych testach podaje się jako liczby w nawiasach, odpowiadające przykładom wytwarzania.

Do owadów o narządzie gębowym ssącym niszczone przez środek według wynalazku należą głównie mszyce (Aphidae), np. mszyce brzoskwińowo-ziemniaczane (*Myzus persicae*), mszyce trzmielinowo-burakowe (*Dorallia fabae*), mszyce czeremchowo-zbożowe (*Rhopalosiphum padi*), mszyca grochowa (*Macrosiphum pisi*), mszyca ziemniaczana smugowana (*Macrosiphum solani folii*), mszyca porzeczkowa (*Gryptomyzus korschelti*), mszyca jabłoniowo-babkowa (*Sappaphis mali*), mszyca śliwowo-trzcinowa (*Hyalopterus arundinis*), mszyca wiśniowo-przysłowiowa (*Myzus cerasi*), ponadto zwalczają czerwcowate *Coccina*, np. tarczniaka oleandrowca (*Aspidiotus hederiae*), *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus maritimus*, przylżeńce (*Thysanoptera*), np. *Hercinothrips femoralis*, pluskwiki, np. płaszczynka burakowego (*Piesma quadrata*), *Dysdercus intermedius*, pluskwę domową (*Cimex lectularius*), *Rhodnius prolixus*, *Triatona infestans*, dalej: piewiki np. *Euscelis bilobatus* i *Nephotettix bipunctatus*.

Do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środek według wynalazku należą przede wszystkim gąsienice motyli (*Lepidoptera*), takich jak tanieś krzyżowiaczek (*Plutella maculipennis*), brudnica nieparka (*Lymantria dispar*), kuprówka-rudnica (*Euproctis chrysorrhoea*), prządka pierścienica (*Malacosoma neustria*), ponadto piętnówka kapustówka (*Mamestra brassicae*), zbożówka rolnica (*Agrotis segetum*), bielinek ka-

pustnik (*Pieris brassicae*), piędzik przedzimek (*Cheimatobia brumata*), zwójka zieloneczka (*Tortrix viridana*), *Laphygma frugiperda*, *Prodenia litura*, dalej namiotnik owocowy (*Hyponomeuta padella*), molik mączny (*Ephestia kühniella*) i barciak większy (*Galleria mellonella*).

Ponadto do owadów o narządzie gębowym gryzącym zwalczanych przez środek według wynalazku, należą chrząszcze (*Coleoptera*), np. wolek zbożowy (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), stonka ziemniaczana (*Leptinotarsa docemlineata*), kałanica zielonka (*Gastrophysa viridula*), żaczka chrzanówka (*Phaedon cochleariae*), słodyszek rzepakowy (*Meligethes aeneus*) kistnik maliniak (*Byturus tomentosus*), strąkowiec fasolowy (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), *Dermites frischei*, skórek zbożowiec (*Trogoderma granarium*), trójszyk gryzący (*Tribolium castaneum*), wolek kukurydźniany (*Calandra* lub *Sitophilus zeamais*), żywiak chlebowiec (*Stegobium paniceum*), mącznik młynarek (*Tenebrio molitor*), spichrzek surynamski (*Oryzaephilus surinamensis*), oraz rodzaje żyjące w glebie, np. drutowce (*Agriotes spec.*), chrząszcze majowe (*Melolontha melolontha*); karaluchy, np. prusak (*Blattella germanica*), przybyszka amerykańska (*Periplaneta americana*), *Laucophaea* lub *Rhyparobia maderae*, karaczan wschodni (*Blatta orientalis*), *Blaberus giganteus*, *Blaberus fuscus*, *Henschoutedenia flexivitta*, dalej różnoskrzydłe, np. świerszcze domowe (*Acheta domesticus*), termity, np. *Reticulitermes flavipes* i błonoskrzydło, np. mrówki, przykładowo hurtnica czarna (*Lasius niger*).

Z dwuskrzydłych zwalczają głównie muchy, np. wywiltynę karłowkę (*Drosophila melanogaster*), owocankę południówkę (*Ceratitis capitata*), muchę domową (*Musca domestica*), muchę pokojową (*Fannia canicularia*), *Phormia aegina*, plujkę rudogłową (*Calliphora erythrocephala*), oraz bolimuszki kłeparkę (*Stomoxys calcitrans*), dalej długoczułki jak komary, np. *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* i *Anopheles stephensi*.

Do roztoczy zwalczanych przez środek według wynalazku należą głównie roztocza (*Aceri*) zwłaszcza przedziorkowate (*Tetranychidea*), np. przedziorek chmielowiec (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* lub *Tetranychus urticae*) i przedziorek owocowiec (*Peratetranychus pilosus* = *Pononychus ulmi*, szpeciłowate, np. szpeciel porzeczkowy (*Eriophyes ribis*), roztocza różnopazurkowate np. *Hemitarsonemus latus* i roztocz truskawkowy (*Tarsonemus pallidus*), oraz kleszcze np. *Ornithodoros moubata*.

Związki czynne o wzorze 1 środka według wynalazku przy ich użyciu do zwalczania szkodników sanitarnych i magazynowych, zwłaszcza much i komarów, mają doskonałe działanie także jako pozostałości na drewnie i glinie oraz wykazują dobrą odporność na alkalia na uwapnionych podłożach.

Środek według wynalazku można przeprowadzić w znane zestawy o postaci roztworów, emulsji, zawiesin, proszków, past i granulatów. Otrzymuje się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozrzedzalnikami, to jest ciekłymi

rozpuszczalnikami, skroplonymi pod ciśnieniem gazami i/lub stałymi nośnikami ewentualnie stosując substancje powierzchniowo czynne, takie jak emulgatory i/lub dyspergatory i/lub substancje pianotwórcze. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować np. rozpuszczalniki organiczne służące jako rozpuszczalniki pomocnicze organiczne. Jako ciekłe rozpuszczalniki można stosować zasadniczo związki aromatyczne, np. ksylen, toluen, benzen lub alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, np. chlorobenzeny, chloroetyleny, lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, np. cykloheksan, lub parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. butanol lub glikol oraz jego etery i estry, ketony, np. aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki o dużej polarności, np. dwumetyloformamid i sulfolenek dwumetylowy oraz wodę; przy czym skroplonymi gazowymi rozcieńczalnikami lub nośnikami są ciecz, które w normalnej temperaturze i normalnym ciśnieniu są gazami, np. gazy aerozolitwórcze, takie jak chlorowcowęglowodory, np. freon. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, np. kaoliny, tlenki glinu, talk, kredę, kwarc, atapulgit, montmorylonit lub ziemię okrzemkową i syntetyczne mączki nieorganiczne, np. kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany. Jako emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, estry politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. etery alkiloarylowopoliglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany, oraz hydrolizaty białka. Jako środki dyspergujące stosuje się np. ligninę, ługi posiarzynowe i metylocelulozę. Środek według wynalazku może mieć domieszki znanych substancji czynnych.

Środek według wynalazku zawiera na ogół 0,1—95% wagowych, korzystnie 0,5—90% wagowych substancji czynnej.

Środek według wynalazku można stosować w postaci zestawów lub przygotowanych z nich postaci roboczych, takich jak gotowe do użycia roztwory, emulsje, pianki, zawiesiny, proszki, pasty, proszki rozpuszczalne, środki do opylania i granulaty. Stosowanie odbywa się w znany sposób, np. przez opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie mgławicowe, opylanie, rozsiewanie, odymanie, gazowanie, podlewanie, zaprawianie i inkrustowanie.

Stężenie substancji czynnych w preparatach roboczych, może wahać się w szerokich granicach i na ogół wynoszą 0,0001—10%, korzystnie 0,01—1%.

Substancje czynne można stosować z dobrym wynikiem w sposobie Ultra-Low-Volume, w którym nanosi się zestawy zawierające do 95% substancji czynnej.

Przykład I. Testowanie larw *Phaedon*.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu.

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

Celem otrzymania odpowiedniego preparatu miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, zawierającego podaną

ilość emulgatora i rozcieńcza się koncentrat sodą dożądanego stężenia.

Otrzymanym środkiem opryskuje się liście kapusty (*Brassica oleracea*) do orosienia i obsadza larwami żaczki chrzanówki (*Phaedon cochleariae*).

Po podanym czasie ustala się śmiertelność, przy czym przez 100% oznacza się, że larwy żaczki zostały zabite, a przez 0%, że żadna larwa nie została zabita.

W tablicy 1 podaje się stosowane substancje czynne, stężenie substancji czynnych, oraz obserwacje i otrzymane wyniki.

Tablica 1
Testowanie larw *Phaedon*

Substancje czynne o wzorze lub związek z przykładu nr	Stężenie substancji czyn- nej %	Śmiertel- ność w % po 3 dn.
1	2	3
Związek o wzorze 8 (znany)	0,1 0,01	80 0
Związek o wzorze 9 (znany)	0,1 0,01	100 0
VII	0,1 0,01	100 100
XI	0,1 0,01	100 100
XIV	0,1 0,01	100 100
XV	0,1 0,01	100 100
XVI	0,1 0,01	100 100
XVII	0,1 0,01	100 100
XIX	0,1 0,01	100 100
XX	0,1 0,01	100 100
XXI	0,1 0,01	100 100
XXV	0,1 0,01 0,001	100 100 60
XXVI	0,1 0,01 0,001	100 100 30
XXII	0,1 0,01	100 100
XXIV	0,1 0,01	100 100
XXX	0,1 0,01	100 100
XXIX	0,1 0,01	100 90
XXVII	0,1 0,01	100 100
XXVIII	0,1 0,01	100 100
LIV	0,1 0,01	100 80

c.d. tablicy 1

1	2	3
LII	0,1 0,01	100 100
XXXV	0,1 0,01 0,001	100 100 90
XXXIV	0,1 0,01 0,001	100 100 70
IX	0,1 0,01 0,001	100 100 45
XXXVII	0,1 0,01 0,001	100 100 70
XXXVIII	0,1 0,01	100 100
XXXIX	0,1 0,01	100 90
XLII	0,1 0,01	100 85
LI	0,1 0,01	100 100
XLI	0,1 0,01	100 100
XL	0,1 0,01	100 95

Przykład II. Testowanie *Myzus* (działanie kontaktowe)

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

Celem otrzymania odpowiedniego preparatu miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Otrzymanym preparatem opryskuje się mgławicowo do orosienia liście kapusty silnie porażone mszycą brzoskwińowo-ziemniaczanej (*Myzus persicae*).

Po podanym czasie ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie mszyce zostały zabite, a 0%, że żadna mszyca nie została zabita.

W tablicy 2 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tablica 2
Testowanie *Myzus*

Substancje czynne o wzorze lub z przy- kładu nr	Stężenie substancji czyn- nej w %	Śmiertel- ność w % po 1 dn.
1	2	3
Związek o wzorze 9 (znany)	0,1 0,01 0,001	100 100 0

c.d. tablicy 2

1	2	3
Związek o wzorze 10 (znany)	0,1 0,01 0,001	100 80 30
Związek o wzorze 11 (znany)	0,1 0,01 0,001	100 90 20
XI	0,1 0,01 0,001	100 100 95
VIII	0,1 0,01 0,001	100 100 92
XXXVII	0,1 0,01 0,001	100 100 95

Przykład III. Testowanie *Tetranychus* (odporny)

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowopoliglikolowego. W celu otrzymania odpowiedniego preparatu miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Otrzymanym preparatem opryskuje się mgławicowo do oroszenia siewki fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości 10–30 cm. Siewki fasoli są porażone wszystkimi stadiami rozwojowymi przedziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*). Po podanym czasie ustala się skuteczność preparatu licząc martwe zwierzęta. Otrzymany wynik podaje się jako śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie przedziorki zostały zabite, a 0%, że żaden przedziorek nie został zabity.

W tablicy 3 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czas obserwacji oraz uzyskane wyniki.

Tablica 3

Testowanie *Tetranychus*/odporny

Substancja czynna o wzorze lub z przy- kładu nr	Stężenie substancji czyn- nej w %	Śmiertel- ność w % po 2 dn.
1	2	3
Związek o wzorze 10 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 11	0,1 0,01	40 0
VII	0,1 0,01 0,001	100 100 55
XI	0,1 0,01	100 100
XV	0,1 0,01	100 90

c.d. tablicy 3

1	2	3
XVI	0,1 0,01	100 99
XVII	0,1 0,01	100 99
XIX	0,1 0,01 0,001	100 100 80
XX	0,1 0,01 0,001 0,0001	100 100 99 25
XXI	0,1 0,01	100 100
XXVI	0,1 0,01	100 100
XXVII	0,1 0,01	100 100
XXIV	0,1 0,01	100 98
XXXI	0,1 0,01	100 75
XXVII	0,1 0,01 0,001	100 100 97
XXVIII	0,1 0,01	100 100
VIII	0,1 0,01	100 98
LIII	0,1 0,01	100 90
LIV	0,1 0,01	100 100
III	0,1 0,01 0,001	100 160 45

Przykład IV. Oznaczanie stężenia granicznego /owady gleby

Testowany owad: śmietka kapuściana (*Phorbia brassicae*)

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

Celem otrzymania odpowiedniego preparatu miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i dodaje się podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Preparat miesza się dokładnie z glebą, przy czym stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa praktycznie żadnej roli, decyduje tylko dawka substancji czynnej na jednostkę objętości gleby, które podaje się w ppm (np. w mg/l). Doniczki wypełnia się glebą i pozostawia się je w temperaturze pokojowej. Po 24 godzinach wprowadza się testowane zwierzęta do traktowanej gleby i po 48 godzinach oznacza się skuteczność działania w procentach licząc martwe i żywe testowane owady. Skuteczność działania oznacza się przez 100%, gdy wszystkie testowane owady są zabite, a przez 0%, gdy żyje taka sama ilość owadów jak w próbie kontrolnej.

W tablicy 4 podaje się stosowane substancje czynne, dawki substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 4

Oznaczanie stężenia granicznego /insektycydy glebowe (*Phorbia brassicae*) i larwy w glebie

Substancja czynna z przykładu nr	Śmiertelność w % przy stężeniu sub- stancji czynnej			
	20	10	5	2,5 ppm
1	2	3	4	5
XI	100	100	75	50
VII	100	100	50	
XX	100	95	75	
XXVII	100	95	50	
XXX	100	100	90	
Związek o wzorze 12 (znany)	100	80	0	
Związek o wzorze 13 (znany)	90	20	0	

Przykład V. Oznaczanie stężenia granicznego /owady gleby

Testowany owad: *Tenebrio molitor* — larwy w glebie

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

Celem otrzymania odpowiedniego preparatu miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i dodaje się podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Preparat miesza się dokładnie z glebą, przy czym stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa praktycznie żadnej roli, decyduje tylko dawka substancji czynnej na jednostkę objętości gleby, którą podaje się

Tablica 5

Oznaczanie stężenia granicznego /insektycydy glebowe (*Tenebrio molitor*)

Substancja czynna z przykładu nr	Śmiertelność w % przy stężeniu sub- stancji czynnej			
	20	10	5	2,5 ppm
1	2	3	4	5
XI	100	90	70	60
XVI	100	100	60	
XIX	100	100	70	
XXVIII	100	100	80	
Związek o wzorze 12 (znany)	100	70	0	
Związek o wzorze 13 (znany)	0			

w ppm. Doniczki wypełnia się glebą i pozostawia się w temperaturze pokojowej. Po 24 godzinach wprowadza się testowane zwierzęta do traktowanej gleby i po 48 godzinach oznacza się skuteczność działania w procentach licząc martwe i żywe testowane owady. Skuteczność działania oznacza się przez 100%, gdy wszystkie testowane owady są zabite, a przez 0%, gdy żyje taka sama ilość owadów jak w próbie kontrolnej.

W tablicy 5 podaje się stosowane substancje czynne, dawki substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Przykład VI. Oznaczanie stężenia granicznego.

Testowany nicień: *Meloidogyne incognita*

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowo-poliglikolowego.

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu miesza się 1 część wagową substancji czynnej i podaną ilość rozpuszczalnika, dodaje się podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Preparat miesza się dokładnie z glebą silnie zakażoną testowanym nicieniem.

Stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa praktycznie żadnej roli, decyduje tylko dawka substancji czynnej na jednostkę objętości gleby, którą podaje się w ppm. Doniczki wypełnia się glebą, wysiewa sałatę i utrzymuje doniczki w szklarni w temperaturze 27°C. Po 4 tygodniach bada się korzenie sałaty na porażenie nicieniem i ustala się skuteczność działania substancji czynnej w %. Skuteczność działania wynosi 100%, gdy nie stwierdza się w ogóle porażenia, a 0% gdy porażenie jest takie same jak roślin kontrolnych w nietraktowanej lecz zakażonej w takim samym stopniu glebie.

W tablicy 6 podaje się substancje czynne, dawki substancji czynnej oraz uzyskane wyniki.

Tablica 6
(*Meloidogyne incognita*)

Substancja czynna z przykładu nr	Śmiertelność w % przy stężeniu sub- stancji czynnej				
	20	10	5	2,5	1,25 ppm
1	2	3	4	5	6
XI	100	95	50	98	95
XX	100	100	100		
XXI	100	100	100		
XXVI	100	99	97		
XVI	100	100	100		
XIX	100	100	99	40	0
XXIV	100	100	99		
XXVIII	100	100	99		
XXVII	100	100	99		
XXIX	100	98	70		
Związek o wzorze 12 (znany)	98	95	0		
Związek o wzorze 13 (znany)	0				

Przykłady wytwarzania

Przykład VII. 17,9 g (0,1 mola) 1,6-dwuwodoro-1-chlorometylo-3-chloro-6-ketopirydazyny w 75 ml acetonitrylu traktuje się 17,4 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu 0-etylometanodwutiofosfonowego w 75 ml acetonitrylu i mieszaninę ogrzewa się przez 3 godziny do temperatury 50°C. Następnie mieszaninę reakcyjną wylewa się do wody, fazę organiczną rozpuszcza się w chlorku metylenu i osusza się siarczanem sodu. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 17,6 g (90% wydajności teoretycznej) estru 0-etylowo-S-[1,6-dwuwodoro-3-chloro-6-ketopirydazylo-1/-metylowego] kwasu metanodwutiofosfonowego, wzór 14, o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5901$.

Przykład VIII. Mieszaninę 22,4 g (0,1 mola) 1,6-dwuwodoro-1-chlorometylo-3-bromo-6-ketopirydazyny i 26,2 g (0,11 mola) soli potasowej kwasu 0-etylo-N-izopropioloamidodwutiofosforowego ogrzewa się w 100 ml acetonitrylu przez 3 godziny do temperatury 50°C, mieszaninę reakcyjną wylewa się do 500 ml benzenu, roztwór benzenowy przemawia się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i wodą, osusza siarczanem sodu i następnie odparowuje. Otrzymuje się 32 g (82,5% wydajności teoretycznej) N-izopropioloamidu kwasu 0-etylo-S-[1,6-dwuwodoro-3-bromo-6-ketopirydazylo-1/-metylo]-dwutiofosforowego o wzorze 15 w postaci żółtego oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5902$.

Przykład IX. Mieszaninę 22,9 g (0,1 mola) 2-chlorometylo-4-chloroftalazonu-1/ i 26,2 g (0,11 mola) soli potasowej kwasu N-izopropioloamido-0-etylodwutiofosforowego ogrzewa się w 100 ml acetonitrylu przez 3 godziny do temperatury 50°C. Mieszaninę reakcyjną rozpuszcza się następnie w 500 ml benzenu, fazę organiczną przemawia się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i wodą, osusza siarczanem sodu i następnie odparowuje. Otrzymuje się 32 g (82% wydajności teoretycznej) N-izopropioloamidu kwasu 0-etylo-S-[1-keto-4-chloroftalazylo-2/-metylo]-dwutiofosforowego o wzorze 16 w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 82°C.

Przykład X. Mieszaninę 39,3 (0,1 mola) estru 0,0-dwuetylowo-0-/1-keto-2-chlorometyloftalazylo-4/ kwasu tiofosforowego i 26,2 g (0,11 mola) soli potasowej kwasu N-izopropioloamino-0-etylodwutiofosforowego w 150 ml acetonitrylu ogrzewa się przez 4 godziny do temperatury 40°C. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną rozpuszcza się w 500 ml benzenu, fazę organiczną przemawia się nasyconym roztworem dwuwęglanu sodu i wodą, osusza się siarczanem sodu i następnie odparowuje. Otrzymuje się 44 g (84% wydajności teoretycznej) N-izopropioloamidu kwasu 0-etylo-S-[1-keto-4-dwuetyloksyionofosoryloftalazylo-2/-metylo]-dwutiofosforowego o wzorze 17 w postaci żółtego oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5710$.

W sposób analogiczny otrzymuje się związki o wzorze 1 podane w tablicy 7.

Tablica 7
Związki o wzorze 1

Przykład	R ₁	R ₂	X	R ₃	R ₄	R ₅	Stałe fizyczne. Współczynnik załamania. Temperatura topnienia	Wydajność (% teorii)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
XI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,5901	56,5
XII	C ₂ H ₅	wzór 18	S	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,6255	85
XIII	C ₂ H ₅	wzór 18	O	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,5863	87,5
XIV	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇	S	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,5962	56
XV	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇	O	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,5635	56
XVI	C ₂ H ₅	NH—CH ₃	S	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,5970	63,6
XVII	C ₂ H ₅	NH—CH ₃	O	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,5628	50
XVIII	C ₃ H ₇ —i	NH—CH ₃	S	Cl	H	H	Tp. 91—93	52
XIX	C ₂ H ₅	NH—C ₂ H ₅	S	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,6540	49
XX	C ₂ H ₅	NH—C ₃ H ₇ —i	S	Cl	H	H	Tp. 54	82
XXI	C ₂ H ₅	NH—C ₃ H ₇ —i	O	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,5453	98,5
XXII	C ₂ H ₅	NH—CH ₂ —CH=CH ₂	S	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,5942	99
XXIII	CH ₂ —CH ₂ —OCH ₃	NH—C ₃ H ₇ —i	S	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,5755	27
XXIV	C ₃ H ₇	NH—C ₃ H ₇ —izo	S	Cl	H	H	n_D^{25} : 1,5712	62
XXV	C ₂ H ₅	NH—C ₄ H ₉ —izo	S	Cl	H	H	T. top. 61	67,5
XXVI	C ₂ H ₅	NH—C ₄ H ₉ —II-rzęd.	S	Cl	H	H	T. top. 58	73
XXVII	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇	S	Br	H	H	n_D^{25} : 1,6077	68

1	2	3	4	5	6	7	8	9
XXVIII	C ₂ H ₅	NH—CH ₃	S	Br	H	H	n _D ²⁵ : 1,6047	86
XXIX (mieszani- na izome- rów)	C ₂ H ₅	NH—C ₃ H ₇ —izo	S	Cl	H CH ₃	CH ₃ H	T. top. 100 —101	76
XXX (mieszani- na izome- rów)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	Cl	H CH ₃	CH ₃ H	n _D ²⁴ : 1,5776	72
XXXI (mieszani- na izome- rów)	C ₂ H ₅	NH ₂	O	Cl	H CH ₃	CH ₃ H	n _D ²⁴ : 1,5435	65
XXXII	i—C ₃ H ₇	CH ₃	S	Cl	Cl	Cl	n _D ²⁴ : 1,5979	80
XXXIII	C ₂ H ₅	NH—C ₃ H ₇ —izo	S	Cl	Cl	Cl	n _D ²⁴ : 1,5936	73
XXXIV	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	Cl	wzór 19		T. top. 82	84
XXXV	C ₂ H ₅	CH ₃	S	Cl	wzór 19		T. top. 94	86
				S				
XXXVI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	O—P(OC ₂ H ₅) ₂	wzór 19		n _D ²² : 1,5741	65
				S				
XXXVII	C ₃ H ₇ —i	CH ₃	S	O—P(OC ₂ H ₅) ₂	H	H	n _D ²⁵ : 1,5522	87
				S				
XXXVIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	O—P(OC ₂ H ₅) ₂	H	H	n _D ²⁵ : 1,5532	97
				S				
XXXIX	C ₂ H ₅	wzór 18	O	O—P(OC ₂ H ₅) ₂	H	H	n _D ²⁵ : 1,5571	65
				S				
XL	C ₂ H ₅	NH—C ₃ H ₇ —izo	O	O—P(OC ₂ H ₅) ₂	H	H	n _D ²⁵ : 1,5258	80,9
				S				
XLI	C ₂ H ₅	NH—C ₃ H ₇ —izo	S	O—P(OC ₂ H ₅) ₂	H	H	n _D ²⁵ : 1,5473	87,5
				S				
XLII	C ₂ H ₅	NH—CH ₃	O	O—P(OC ₂ H ₅) ₂	H	H	n _D ²⁵ : 1,5359	79

Przykład XLIII. Wprowadza się 17,0 g (0,1 mola) 2-chlorometylo-3-hydroksy-6-keto-pirydazyny w 100 ml metyloizobutyloketonu do zawiesiny 23,6 g (0,1 mola) soli potasowej kwasu N-izopropylamido-0-etylodwutiofosforowego i 12,6 g wodorowęglanu sodu w 150 ml metyloizobutyloketonu. Mieszaninę ogrzewa się mieszając przez 2 godziny do temperatury 60°C. Po ochłodzeniu wsad uwalnia się od nierozpuszczalnych składników, przesącz zateża się

pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość przekryształizowuje się z mieszaniny metanol/woda (1:1). Otrzymuje się 15 g (47% wydajności teoretycznej) N-izopropylamidu kwasu 0-etylo-S-[1,6-dwuwodor-3-hydroksy-6-ketopirydazynylo-/1/-metylo]-dwutiofosforowego, wzór 20 o temperaturze topnienia 156°C.

W sposób analogiczny wytwarza się związki o wzorze ogólnym 4 podane w tablicy 8.

Tablica 8

Przykład	R ₁	R ₂	X	R ₄	R ₅	Właściwości fizyczne		Wydaj- ność (% teorii)
						Współczyn- nik załamania	Tempe- ratura topnienia	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
XLIV	C ₃ H ₇ —izo	CH ₃	S	H	H		162	66
XLV	C ₂ H ₅	NH—C ₂ H ₅	S	H	H		150	57
XLVI	C ₂ H ₅	NH—CH ₃	S	H	H		175	80
XLVII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	Br	Br		105	81
XLVIII	C ₃ H ₇ —izo	CH ₃	S	Br	Br	n _D ²⁵ =1,6150		78
XLIX	C ₂ H ₅	N—C ₃ H ₇ —i	S	Br	Br		120	50
L	C ₂ H ₅	NH—C ₃ H ₇ —i	S	Cl	Cl		130	60

Przykład LI. Mieszaninę 32,3 g (0,1 mola) N-izopropylamidu kwasu 0-etylo-S-[1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-6-keto-pirydazynylo-/1/-] dwutiofosforowego (temperatura topnienia 156°C; opisanego w przykładzie XLIII) w metyloizobutyloketonie i 11,2 g (0,1 mola) drobno sproszkowanego III-rzęd. butylanu potasu miesza się przez 1 godzinę i następnie wkrapla się do tego w temperaturze 0°C 17,7 g (0,11 mola) chlorku kwasu 0,0-dwumetylotiofosforowego, wsad miesza się przez 15 godzin w temperaturze pokojowej, wytrąconą sól odsacza się, fazę organiczną przemywa się 10% roztworem węglanu potasu i następnie wodą do odczynu obojętnego i osusza siarczanem sodu, po czym oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość poddestylowuje się. Otrzymuje się 33 g (74% wydajności teoretycznej) N-izopropylamidu kwasu 0-etylo-S-[1,6-dwuwodoro-3-dwumetoksytiofosforylo-6-keto-pirydazynylo-/1/-metylo]-dwutiofosforowego o wzorze 21 o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5610$.

Przykład LII. Mieszaninę składającą się

amidu kwasu 0-etylo-S-[1,6-dwuwodoro-3-metoksy-6-keto-pirydazynylo-/1/-metylo]-dwutiofosforowego (wzór 22) o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5593$.

W sposób analogiczny wytwarza się związki o wzorze 1, zestawione w tablicy 9.

Stosowane jako związki wyjściowe 1,6-dwuwodoro-1-chlorowcometylo-6-keto-pirydazyny o wzorze 2 można wytworzyć w sposób niżej podany.

a) Utrzymuje się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin 300 g (2,67 mola) hydrazynu kwasu maleinowego w 3 litrach tlenochlorku fosforu, następnie usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar tlenochlorku fosforu. Oleistą pozostałość wkrapla się do 1 litra stężonego kwasu solnego, utrzymuje się przez 1 godzinę w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, następnie wylewa się do 2 litrów wody. Przy chłodzeniu wydziela się 300 g (87% teorii), 1,6-dwuwodoro-3-chloro-6-keto-pirydazyny, wzór 22, o temperaturze topnienia 100°C.

Tablica 9
Związki o wzorze 1

Przykład	R ₁	R ₂	X	R ₃	R ₄	R ₅	Właściwości fizyczne		Wydajność (% teorii)
							współczynnik załamania	temperatura topnienia	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
LIII	C ₈ H ₇ -i	CH ₃	S	OCH ₃	H	H		55—56°C	76,4
LIV	C ₂ H ₅	NH-C ₂ H ₅	S	OCH ₃	H	H		51°C	77,5
LV	C ₂ H ₅	NH-CH ₃	S	OCH ₃	H	H		72°C	76
LVI	C ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -i	S	O-CH ₂ -C=CH	H	H	$n_D^{25}=1,5619$		47
LVII	C ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -i	S	O-CH ₂ -CH=CH ₂	H	H	$n_D^{25}=1,5573$		66
LVIII	C ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -i	S	O-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅	H	H	$n_D^{25}=1,5426$		80,6
LIX	C ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -i	S	O-CH ₂ -CN	H	H	$n_D^{25}=1,5525$		22
LX	C ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -i	S	O-CH ₃	Br	Br		116°C	34,5
LXI	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	S	O-CH ₃	Br	Br	$n_D^{25}=1,5945$		25,5
LXII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	O-CH ₃	Br	Br	$n_D^{25}=1,5892$		36
LXIII	C ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -i	S	O-CH ₃	Cl	Cl		98—100°C	33
LXIV	C ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -i	S	O-CO-CH ₃	H	H		74°C	41
LXV	C ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -i	S	O-CO-N(CH ₃) ₂	H	H	$n_D^{25}=1,5620$		50
LXVI	C ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -i	S	O-SO ₂ -CH ₃	H	H		85°C	67,5

z 32,3 g (0,1 mola) N-izo-propylamidu kwasu 0-etylo-S-[1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-6-keto-pirydazynylo-/1/-metylo]-dwutiofosforowego (opisany w przykładzie XLIII) w 200 ml metyloizobutyloketonu i 11,2 g (1,0 mola) III-rzęd. butylanu potasu miesza się do utworzenia się klarownego, jednorodnego roztworu.

Po dodaniu 15,6 g (0,11 mola) jodku metylu wsad miesza się jeszcze przez trzy godziny w temperaturze 45°C i po ochłodzeniu przemywa się 100 ml wody, 100 ml 10%-owego ługu sodowego i 100 ml wody, osusza się siarczanem sodu, rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość poddestylowuje się. Otrzymuje się 27 g (80% wydajności teoretycznej) N-izo-propyl-

W sposób analogiczny można wytworzyć związki o wzorze 6 zestawione w tablicy 10.

Tablica 10
Związki o wzorze 6

R ₃	R ₄	R ₅	Właściwości fizyczne; współczynnik załamania światła, temperatura topnienia	Wydajność (% teorii)
1	2	3	4	5
Cl	Cl	Cl	184°C	76
Cl	wzór 19		272—274°C	81

b) W 440 ml 3,3 n ługu sodowego utrzymuje się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin 44 g (0,27 mola) 3,6-dwuchloro-4-metylopirydazyny (wytwarzane według R. H. Mizzoni i P. E. Spoerri, J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951), strona 1873), następnie na gorąco zakwasza się około 130 ml 50% kwasu octowego. Przy ochłodzeniu krystalizuje się 33 g (75% wydajności teoretycznej) mieszaniny izomerów o wzorach 24 i 25 o temperaturze topnienia 147°C.

W sposób analogiczny można wytworzyć z 3,6-dwubromopirydazyny (otrzymanej według: J. Dru-ey, Kd. Meier i K. Einchenberger, Helv. Chim. Acta 37 (1954), strona 121) 1,6-dwuwodoro-3-bromo-6-keto-pirydazynę z wydajnością wynoszącą 40% wydajności teoretycznej, temperatura topnienia 158–161°C.

1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-4,5-dwuchloro-6-keto-pirydazynę (temperatura topnienia > 280°C) i 1,6-dwuwodoro-3-hydroksy-4,5-dwubromo-6-keto-pirydazynę (temperatura topnienia > 250°C) wytwarza się przykładowo według: R. H. Mizzoni i P. E. Spoerri, J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) strona 1873.

1,6-dwuwodoro-3-dwuetyloksy-tiofosforyloksy-6-keto-pirydazynę i 1,6-dwuwodoro-1-keto-4-dwuetyloksy-tiofosforyloksyftalazynę otrzymuje się według opisu patentowego St. Zjedn. Amer. nr 2 759 938.

c) Ogrzewa się do wrzenia przez 30 minut 52,5 g (0,3 mola) 3-bromo-6-keto-pirydazyny i 150 ml 30%-owego roztworu formaliny. Po ochłodzeniu odsącza się wytrącony osad i suszy na płytce ceramicznej, następnie rozpuszcza się w 150 ml chlorku metylenu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin z 35,7 g (0,3 mola) chlorku tionylu, po czym mieszaninę reakcyjną chłodzi się, przemywa nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i wodą,

i H. H. Hatt, J. Chem. Soc. 1937, strona 16) w 175 ml 30%-owym roztworze formaliny przez 5 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu osad odsącza się, suszy na płytce ceramicznej i następnie wprowadza się do 40 ml chlorku tionylu. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 5 godzin, po czym odpędza się rozpuszczalnik. Otrzymaną oleistą pozostałość utrzymuje się w temperaturze wrzenia w około 100 ml chloroformu. Przy chłodzeniu wydziela się 15 g (66% wydajności teoretycznej) 1-keto-2-chlorometylo-4-chloroftalazyny, wzór 27, o temperaturze topnienia 142°C.

e) Ogrzewa się do wrzenia przez 10 minut 31,4 g (0,1 mola) estru 0,0-dwuetylowo-0-[1-keto-ftalazy-nylowego-4/] kwasu tiofosforowego w 80 ml 30%-roztworu formaliny. Po ochłodzeniu osad odsącza się, osusza na płytce ceramicznej, następnie rozpuszcza się w 100 ml czterochlorku węgla, ogrzewa z 14,3 g (0,12 mola) chlorku tionylu przez 2 godziny do temperatury 70°C, chłodzi się, przemywa nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i wodą, osusza się siarczanem sodu i następnie odparowuje. Otrzymuje się 24 g (61% wydajności teoretycznej) estru 0,0-dwuetylowo-0-[1-keto-2-chlorometyloftalazy-nylowego-4/] kwasu tiofosforowego o wzorze 28, w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 53°C.

W sposób analogiczny otrzymuje się związki o wzorze 2 zestawione w tablicy 11.

f) Sole estrów lub amidów estrów kwasów /tio-/dwu/tio/-fosforowych (fosfonowych) stosowanych w sposobie według wynalazku można otrzymać według następujących sposobów.

Do zawiesiny 280 g węglanu potasu w 1,5 litra acetonitrylu wprowadza się w temperaturze 0–10°C w ciągu 2 godzin 190 g siarkowodoru i następnie

Tablica 11
Związki o wzorze 2

R ₁	R ₂	R ₃	Właściwości fizyczne		Wydajność (% teorii)
			Współczynnik załamania światła	Temperatura topnienia	
1	2	3	4	5	6
Cl	H	H	$n_D^{26} = 1,5306$	72–74°C	75
Cl	H	CH ₃		78–80°C	48
Cl	Cl	Cl			91
-O-PS-(OH ₂ H ₃) ₂	H	H			65
OH	H	H		128°C	60
OH	Br	Br		185°C	66
OH	Cl	Cl			45

osusza siarczanem sodu i odparowuje. Otrzymuje się 49 g (69% wydajności teoretycznej) 2-chlorometylo-3-bromo-6-keto-pirydazyny o wzorze 26, w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 90°C.

d) Ogrzewa się 18 g (0,1 mola) 4-chloro-1/2H-ftalazonu (wytworzonego według H. D. K. Drew

do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się w tej samej temperaturze w ciągu 20 minut 218,5 g (1 mol) chlorku kwasu 0-etylo-S-n-propylo-dwu-tiofosforowego i miesza się jeszcze przez 18 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie w temperaturze 0–10°C wprowadza się dodatkowo 50 g H₂S. Wsad miesza się jeszcze przez 18 godzin w temperaturze

pokojuowej, po czym wytrącony osad odsącza się i wygrzewa się do temperatury wrzenia w 1,5 litra acetonu.

Po ponownym przesączeniu połączone przesącze uwalnia się pod zmniejszonym ciśnieniem od rozpuszczalnika. Po dodaniu eteru krystalizuje 125 g (50% wydajności teoretycznej) soli o wzorze 29.

g) Rozpuszcza się 729 g (3,3 mola) chlorku kwasu 0-etylobenzenotiofosfonowego w 1 litrze etanolu i 200 ml wody i w temperaturze poniżej 70°C traktuje się 400 g wodorotlenku potasu w 750 ml wody. Wsad miesza się w ciągu 1 godziny bez chłodzenia, następnie usuwa się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w 1,5 litra etanolu, odsącza się wytrącony chlorek potasu i ponownie odpędza rozpuszczalnik.

Otrzymuje się 770 g (97% wydajności teoretycznej) soli potasowej kwasu 0-etylobenzenotiofosfonowego o wzorze 30.

h) Do roztworu 94 g wodorotlenku sodu w 680 ml etanolu wkrapla się w temperaturze 35–40°C 400 g (2,35 mola amidu kwasu 0,0-dwuetylotiofosforowego. Mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej przez 8 godzin i następnie w temperaturze 5°C traktuje się 50 ml wody. Otrzymuje się 300 g (64% wydajności teoretycznej) soli sodowej kwasu amido-0-etylotiofosforowego o wzorze 31.

Do charakterystyki związków służy analiza elementarna i widmo NMR.

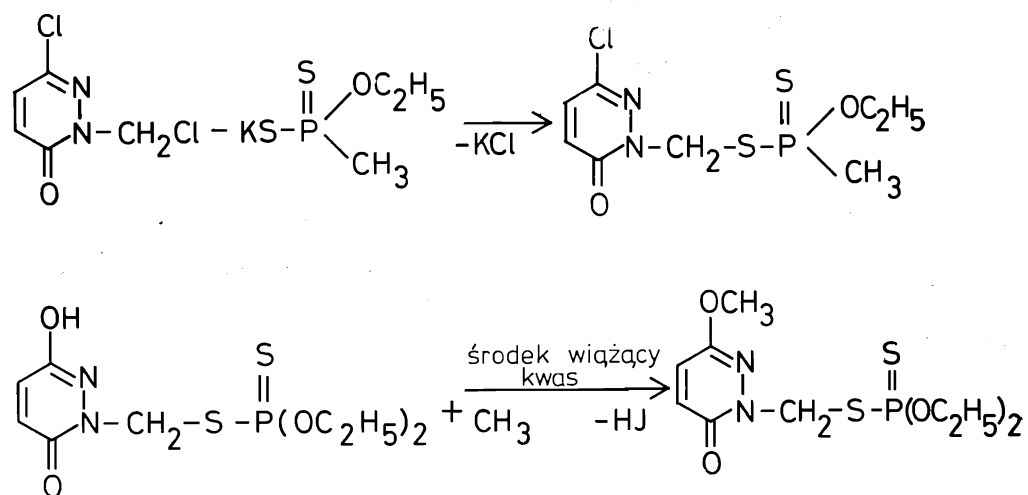
W sposób analogiczny otrzymuje się związki o wzorze ogólnym 7 zestawione w tablicy 12.

Zastrzeżenie patentowe

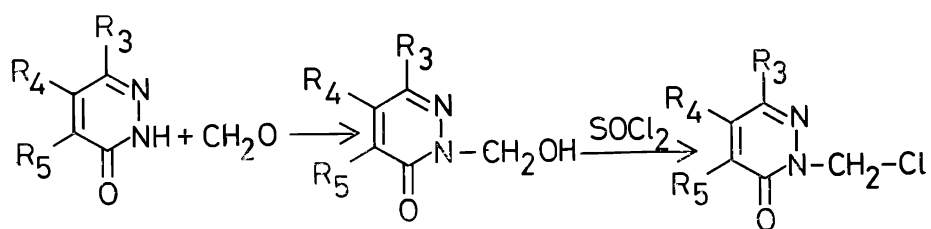
Środek owadobójczy, rotocobójczy i nicieniobójczy, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną pochodne estrów lub amidów estrów kwasów S-[1,6-dwuwodoro-6-keto-pirydazylo-/1/-metylo]-tio/dwu/-tio-fosforowych (fosfonowych) o wzorze 1, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy lub grupę alkoksyalikilową o 1–6 atomach węgla, R_2 oznacza rodnik alkilowy, grupę alkilotio, alkiloaminową, alkenyloaminową o najwyżej 6 atomach węgla w każdym łańcuchu alkilowym, R_3 oznacza atom chlorowca, grupę hydroksylową, ewentualnie podstawioną grupę cyjanową lub karbalkoksylową, grupę alkoksylową, alkenyloksylową, alkinyloksylową, alkanoiloksylową dwualkilokarbanoiloksylową i alkilosulfonyloksylową o najwyżej 5 atomach węgla w każdym łańcuchu alkilowym, lub oznacza resztę estru lub amidu estru kwasu /tio/-/dwu/-tio-fosforowego/fosfonowego/, R_4 i R_5 oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe o 1–3 atomach węgla lub atomy chlorowców i w tym zakresie znaczeń mogą mieć takie same lub różne znaczenie lub razem tworzą dokondensowany pierścień benzenowy i X oznacza atom tlenu lub siarki oraz znane nośniki i/lub substancje powierzchniowo czynne.

Tablica 12
Związki o wzorze 7

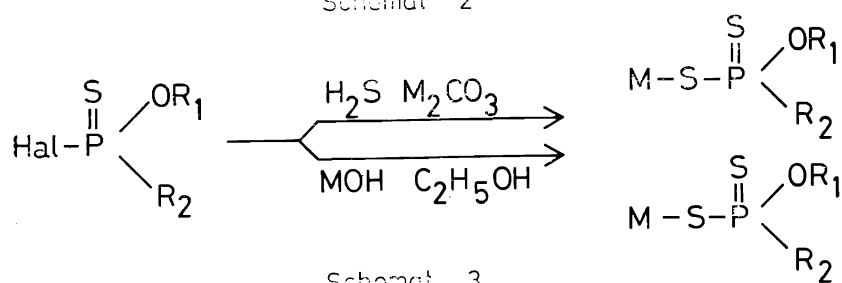
R_1	R_2	X	M	Wytwarzanie według sposobu podanego pod
1	2	3	4	5
C_2H_5	CH_3	S	K	f)
$i-C_3H_7$	CH_3	S	K	
C_2H_5	C_2H_5	S	K	
C_2H_5	wzór 18	S	K	
C_2H_5	SC_2H_5	O	K	g)
C_2H_5	$NH-CH_3$	S	K	f)
C_2H_5	$NH-CH_3$	O	K	g)
$i-C_3H_7$	$NH-CH_3$	S	K	f)
C_2H_5	$NH-C_2H_5$	S	K	
C_2H_5	$NH-C_2H_5-i$	S	K	
C_2H_5	$NH-C_2H_5-i$	O	K	
C_2H_5	$NH-CH_2-CH_2-CH_3$	S	K	g)
$CH_3O-CH_2-CH_2$	$NH-C_2H_5-i$	S	K	
$i-C_3H_7$	$NH-C_2H_5-i$	S	K	
C_2H_5	$NH-C_4H_9-n$	S	K	
C_2H_5	$NH-C_4H_9$ II-rzęd.	S	K	f)



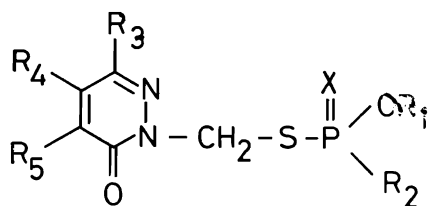
Schemat 1



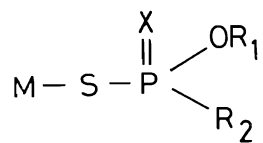
Schemat 2



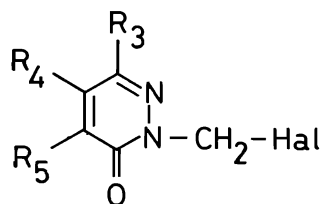
Schemat 3



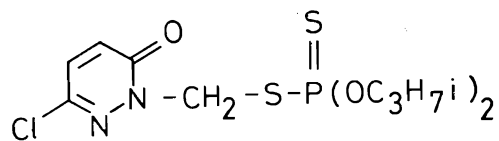
Wzór 1



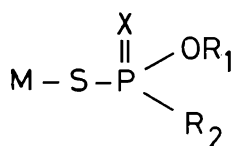
Wzór 7



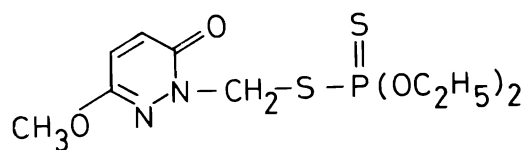
Wzór 2



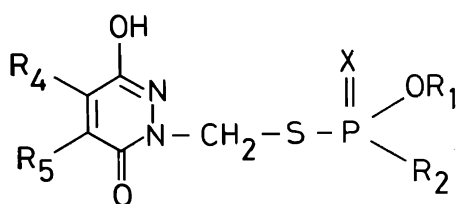
Wzór 8



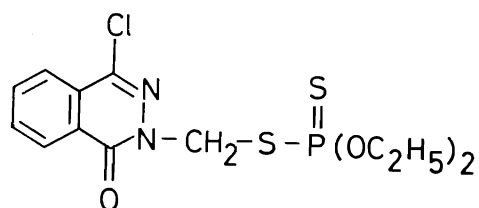
Wzór 3



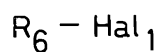
Wzór 9



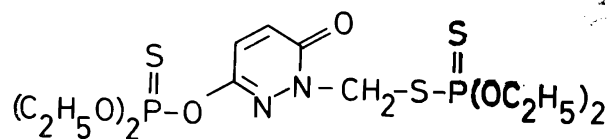
Wzór 4



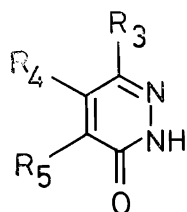
Wzór 10



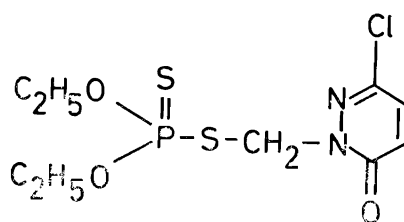
Wzór 5



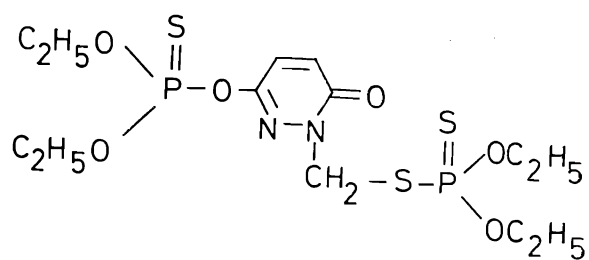
Wzór 11



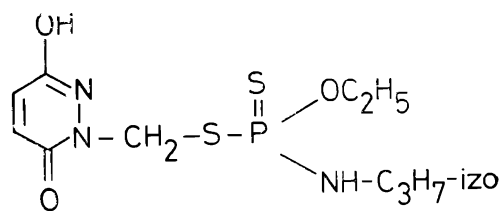
Wzór 6



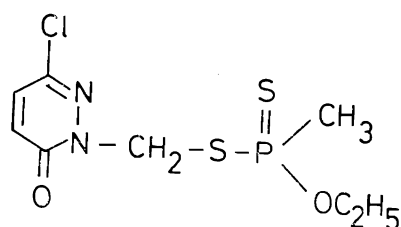
Wzór 12



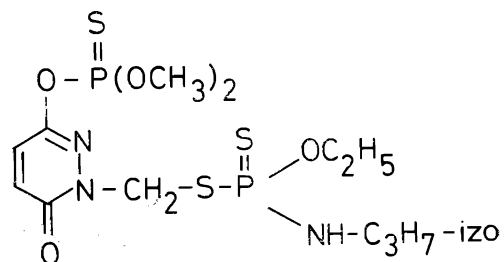
Wzór 13



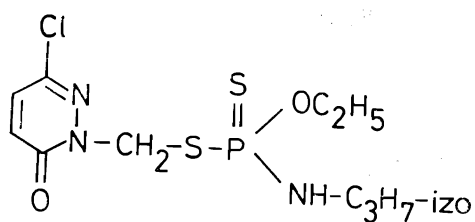
Wzór 20



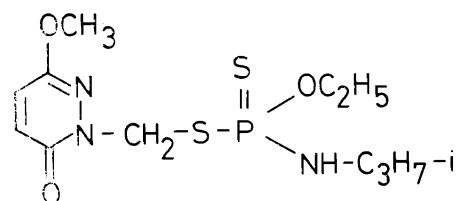
Wzór 14



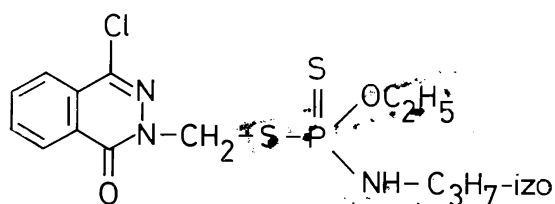
Wzór 21



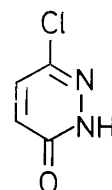
Wzór 15



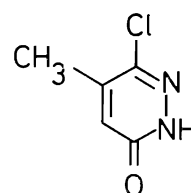
Wzór 22



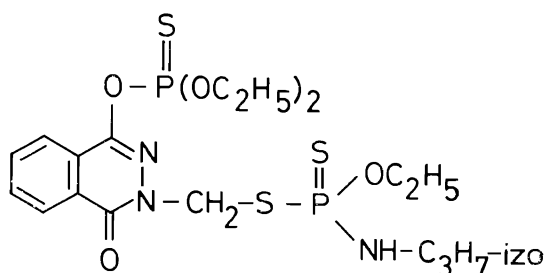
Wzór 16



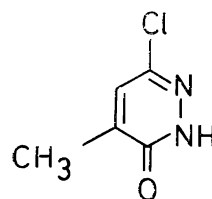
Wzór 23



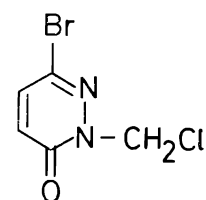
Wzór 24



Wzór 17



Wzór 25



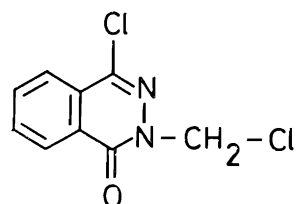
Wzór 26



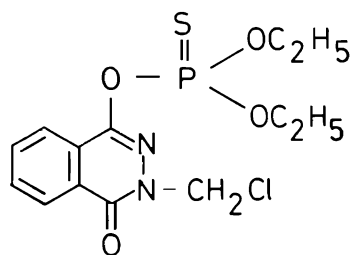
Wzór 18



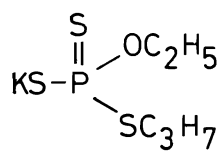
Wzór 19



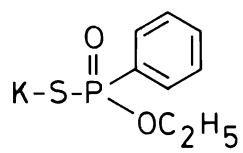
Wzór 27



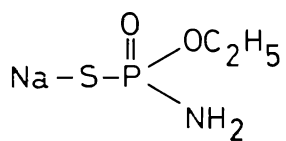
Wzór 28



Wzór 29



Wzór 30



Wzór 31

