



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.11.79 (P. 219779)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.10.81

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1985

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polski Patentowy Urząd

Int. Cl.³ A01N 43/64

Twórcy wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Fisons Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Środek do zwalczania roztoczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania roztoczy, ich jaj i larw oraz innych szkodników, zawierający substancję czynną, którą stanowią pewne aktywne tetrazyny, oraz odpowiedni nośnik i/lub składnik powierzchniowo czynny.

Substancją czynną środka są podstawione tetrazyny o wzorze 1 lub o wzorze 2, w których to wzorach R^1 , R^2 i R^4 , takie same lub różne, oznaczają atom wodoru, grupę fenyłową, grupę alkilową o 1—6 atomach węgla albo grupę alkenyłową lub alkinyłową o 3—6 atomach węgla, przy czym każda z grup fenyłowych, alkilowych, alkenyłowych lub alkinyłowych może być niepodstawiona lub podstawiona jednym lub kilkoma atomami chlorowca, grupami hydroksylowymi, grupami cyjanowymi, grupami karboksylowymi, grupami alkoksycarbonyłowymi o 2—5 atomach węgla lub grupami alkoksylowymi o 1—4 atomach węgla, albo R^1 i R^2 oznaczają razem wiązanie pojedyncze, R^3 oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, grupę cykloalkilową o 3—7 atomach węgla, grupę fenyłową lub fenyloalkilową o 7—10 atomach węgla, z których każda może być niepodstawiona lub podstawiona jednym lub kilkoma atomami chlorowca, grupami alkilowymi lub alkoksylowymi o 1—6 atomach węgla, grupami nitrowymi, grupami cyjanowymi, grupami merkaptolub grupami alkilomerkapto o 1—4 atomach węgla, a R^6 oznacza grupę fenyłową podstawioną co

2

najmniej w pozycji 2 atomem fluoru, chloru, bromu lub jodu.

Środek według wynalazku jest preparatem roztocobójczym, larwobójczym lub jajobójczym, zawierającym jeden lub kilka związków o wzorze 1 lub o wzorze 2 albo jeden lub kilka związków o wzorze 2 określonych powyżej, w połączeniu z odpowiednim nośnikiem i/lub substancją powierzchniowo czynną.

Korzystne są związki o wzorze 1 i o wzorze 2, w których to wzorach podstawniki mają określone niżej korzystne znaczenie, z tym, że w związkach o wzorze 1, w którym R^6 oznacza grupę 2-fluorofenyłową, jeżeli R^1 i R^2 oznaczają pojedyncze wiązanie, to R^3 nie oznacza grupy metylowej, trójfliuorometylowej lub 2-fluorofenyłowej, a jeżeli oba R^1 i R^2 oznaczają atomy wodoru, to R^3 nie oznacza grupy trójfliuorometylowej.

R^1 , R^2 i R^4 oznaczają korzystnie, niezależnie od siebie, atom wodoru lub grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, zwłaszcza o 1—4 atomach węgla.

Jeżeli R^3 oznacza grupę fenyłową, co jest korzystne, to grupa ta jest korzystnie podstawiona jednym lub kilkoma atomami chlorowca, grupami alkilowymi lub alkoksylowymi o 1—4 atomach węgla lub grupami nitro. Grupa ta jest korzystnie jednopodstawiona.

R^3 i R^4 korzystnie są takie same.

Jeżeli we wzorze 2 R^4 oznacza atom wodoru, to

związki te odpowiadają oczywiście związkom o wzorze 1, w którym R^2 oznacza atom wodoru.

Szczególnie korzystnymi związkami są związki podane w przykładach. Jednak należy szczególnie zaznaczyć, że najkorzystniejszymi związkami są 3,6-bis(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1-metylo-1,2,4,5-tetrazyna, 3,6-bis(2-chlorofenyl)-1,2,4,5-tetrazyna i 3-(2-bromofenyl)-6-(2-chlorofenyl)-1,2,4,5-tetrazyna.

Sposób wytwarzania związków o wzorze 1, w którym R^1 i R^2 mają inne znaczenie niż pojedyncze wiązanie, polega na poddaniu podstawionej hydrazyny o wzorze 3, w którym R^3 i R^6 mają wyżej podane znaczenie, a każdy z podstawników X oznacza grupę odszczepialną, reakcji z hydrazyną o wzorze $R^1NH-NHR^2$, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, z tym, że jak wspomniano nie oznaczają razem wiązania, przy czym otrzymuje się pożądaną związek.

Reakcję tę prowadzi się w podwyższonej temperaturze, na przykład w temperaturze 30–100°C, zwłaszcza 50–80°C, w odpowiednim środowisku rozpuszczalnikowym, takim jak alkanol, na przykład etanol, eter, na przykład czterowodorofuran lub węglowódor, na przykład toluen.

X oznacza korzystnie atom chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu, grupę cyjanową lub alkoksylową o 1–4 atomach węgla, zwłaszcza metoksyłową.

Podstawione hydrazyny o wzorze 3 stosowane jako związki wyjściowe w omawianej reakcji można otrzymać przez chlorowcowanie związku o wzorze R^3-A-R^6 , w którym R^3 i R^6 mają wyżej podane znaczenie, a A oznacza grupę $-\text{CONH}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{CONH}-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NHCO}-$ lub $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 3, w którym X oznacza atom chlorowca, i otrzymany produkt poddaje się w razie potrzeby reakcji ze związkiem wytwarzającym anion w celu otrzymania odpowiedniego związku, w którym X oznacza inną grupę odszczepialną.

Środkiem chlorowującym jest korzystnie chlorek, na przykład chlor, pięciohalogenek fosforu, zwłaszcza pięciochlorek fosforu lub pięciobromek fosforu albo halogenek tionylu, zwłaszcza chlorek tionylu. Środek chlorowujący stosuje się korzystnie w odpowiednim środowisku rozpuszczalnikowym, na przykład w kwasie octowym, węglowodorze lub chlorowcowanym węglowodorze, na przykład czterochlorku węgla lub o-dwuchlorobenzenu. Reakcję prowadzi się dogodnie w podwyższonej temperaturze, na przykład w temperaturze 70–150°C, zwłaszcza 90–110°C.

Związki o wzorze R^3-A-R^6 , w którym A oznacza grupę $-\text{CONH}-\text{NHCO}-$ otrzymuje się w reakcji hydrazyny o wzorze $R^3\text{CONH}\cdot\text{NH}_2$ ze związkiem o wzorze $R^6\text{COY}$, w których to wzorach R^3 i R^6 mają wyżej podane znaczenie, a Y oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu, grupę hydroksylową, grupę alkoksylową o 1–6 atomach węgla lub grupę o wzorze $R^6\text{COO}-$.

Jeżeli A we wzorze R^3-A-R^6 oznacza grupę $-\text{CONH}-\text{NHCO}-$ a R^3 i R^6 mają takie samo znaczenie, to związek o tym wzorze otrzymuje się

bezpośrednio w reakcji halogenku o wzorze $R^3\text{COHal}$, w którym Hal oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu, z hydrazyną.

Związki o wzorze R^3-A-R^6 , w którym A oznacza grupę $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ a R^3 i R^6 mają takie samo znaczenie, otrzymuje się w reakcji aldehydu o wzorze $R^3\text{CHO}$, w którym R^3 ma wyżej podane znaczenie, z hydrazyną, prowadzonej w odpowiednim środowisku rozpuszczalnikowym.

Związki o wzorze R^3-A-R^6 , w którym A oznacza grupę $-\text{CONH}-\text{N}=\text{CH}-$ lub grupę $\text{CH}=\text{N}-\text{NHCO}-$ otrzymuje się w reakcji hydrazyny o wzorze $R^3\text{CONH}\cdot\text{NH}_2$ lub $R^6\text{CONH}\cdot\text{NH}_2$ z aldehydem o wzorze odpowiednio $R^3\text{CHO}$ lub $R^6\text{CHO}$.

Hydrazyny o wzorze $R^3\text{CONH}\cdot\text{NH}_2$ lub $R^6\text{CONH}\cdot\text{NH}_2$ używane jako związki wyjściowe otrzymuje się znanymi sposobami.

Związki o wzorze 1, w którym R^1 i R^2 tworzą razem pojedyncze wiązanie otrzymuje się z odpowiednich związków o wzorze 1, w którym R^1 i R^2 oznaczają atomy wodoru lub grupy alkilowe, przez poddanie ich reakcji z odpowiednim środkiem utleniającym.

Korzystnym środkiem utleniającym jest azotyn metalu alkalicznego, na przykład azotyn sodu, stosowany w obecności kwasu. Reakcję korzystnie prowadzi się w odpowiednim środowisku rozpuszczalnikowym, obojętnym w zastosowanych warunkach procesu, na przykład w lodowatym kwasie octowym. Ponadto, można stosować wiele innych środków utleniających, na przykład kwas azotowy, nadtlenek wodoru, brom lub azotyn izoamylu, przy czym każdą z tych substancji stosuje się korzystnie w odpowiednim środowisku rozpuszczalnikowym, na przykład w kwasie octowym, alkanolu, na przykład w etanolu lub ewentualnie w chlorowcowanym węglowodorze, na przykład w czterochlorku węgla lub chloroformie.

Reakcję prowadzi się dogodnie w temperaturze 5–30°C, korzystnie 10–20°C.

Związki o wzorze 2 otrzymuje się w reakcji soli tiadiazoliny o wzorze 4, w którym R^1 , R^3 i R^6 mają wyżej podane znaczenie, a X^- oznacza anion, z hydrazyną o wzorze $R^4\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, w którym R^4 ma wyżej podane znaczenie.

Reakcję prowadzi się dogodnie w obecności rozpuszczalnika, na przykład alkanolu, takiego jak etanol, korzystnie w temperaturze od 20°C do temperatury wrzenia środowiska pod chłodnicą zwrotną, na przykład w temperaturze 100°C.

X^- może oznaczać odpowiedni, dowolny anion, ale korzystnie oznacza chlorek, zwłaszcza chlor, siarczan lub p-toluenosulfonian.

Sole tiadiazoliny o wzorze 4 można otrzymać przez poddanie odpowiedniego tiadiazolu o wzorze 5, w którym R^3 i R^6 mają wyżej podane znaczenie, reakcji z odpowiednim związkiem o wzorze R^1X .

Tiadiazole o wzorze 5 otrzymuje się albo w reakcji związku o wzorze R^3-A-R^6 , w którym A oznacza grupę $-\text{CONH}-\text{NHCO}-$, z pięciosiarczkiem fosforu albo w reakcji związku o wzorze 3 z siarczkiem, zwłaszcza pięciosiarczkiem fosforu, lub z wodorosiarczkiem.

Związki o wzorze 2, w którym R^3 i R^6 są takie same i R^1 i R^4 są również takie same, otrzymuje się w reakcji polegającej na poddaniu związku o wzorze $R^6CH=N-NHR^4$, w którym R^4 i R^6 mają wyżej podane znaczenie, działaniu środka utleniającego.

Środkiem utleniającym jest korzystnie chlorowec, na przykład jod lub podchloryn metalu alkalicznego albo żelazicyjanek, zwłaszcza podchloryn lub żelazicyjanek sodu. Reakcję prowadzi się dogodnie w odpowiednim rozpuszczalniku, na przykład w pirydynie, w temperaturze 60–120°C.

Związki o wzorze 2, w którym R^3 i R^6 są takie same i R^1 i R^4 są również takie same, otrzymuje się alternatywnie w reakcji polegającej na poddaniu związku o wzorze 6, w którym R^4 i R^6 mają wyżej podane znaczenie, działaniu środka alkilującego, w obecności zasady metalu alkalicznego, na przykład wodorotlenku sodu lub węgla sodu.

Środkiem alkilującym jest dogodnie kwas chlorowcoowy, na przykład kwas jodowcoowy lub siarczan dwualkilowy, na przykład siarczan dwumetylu. Reakcję prowadzi się korzystnie w odpowiednim rozpuszczalniku, na przykład w alkanolu, takim jak etanol, w temperaturze zawartej korzystnie w zakresie 5–80°C.

Związki o wzorze 2, w którym R^1 i R^4 mają znaczenie różne od atomu wodoru, a R^3 i R^6 podobnie jak R^1 i R^4 są takie same, otrzymuje się w procesie dimeryzacji związku o wzorze 7, w którym R^4 i R^6 mają wyżej podane znaczenie a Hal oznacza atom chlorowca, prowadzonym w obecności zasady w odpowiednim środowisku rozpuszczalnikowym.

Reakcję prowadzi się dogodnie w odpowiednim rozpuszczalniku, zwłaszcza w polarnym rozpuszczalniku aprotycznym, takim jak acetonitryl lub dwumetyloformamid, w podwyższonej temperaturze zawartej przykładowo w zakresie od 50°C do temperatury wrzenia środowiska pod chłodnicą zwrotną, na przykład w temperaturze 120°C.

Korzystnym znaczeniem podstawnika Hal we wzorze 7 jest atom chloru.

Dogodną zasadą jest w tej reakcji trzeciorzędowa amina, na przykład trójetyloamina, a rozpuszczalnikiem jest korzystnie rozpuszczalnik polarny, na przykład acetonitryl.

Tetrazyny o wzorze 1 i o wzorze 2 stanowią substancję czynną środka roztoczobójczego i/lub jacobójczego o uniwersalnym zastosowaniu. Środek ten jest szczególnie skuteczny przeciw jajom i larwom roztoczy, zwłaszcza przeciw jajom przedziorka chmielowca, *Tetranychus cinnabarinus*, jak również przeciw jajom i larwom innych gatunków roztoczy, na przykład *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Phyllocoptata oleivora*, *Eutetranychus banksi*, *Panonychus citri* i *Tetranychus medanieli*.

Kompozycje środka według wynalazku wytwarza się początkowo jako preparaty zawierające 0,5–99%, korzystnie 0,5–85% wagowych, a częściej 10–50% wagowych substancji czynnych. Preparaty te w miarę potrzeby rozcieńcza się przed uży-

ciem tak, że stężenie składnika czynnego w stosowanym preparacie wynosi 0,05–5% wagowych.

Podstawione tetrazyny o wzorze 1 i 2 są na ogół związkami nierozpuszczalnymi w wodzie i wykonuje się z nich odpowiednie kompozycje dowolnym sposobem używanym zwykle przy sporządzaniu kompozycji zawierających związki nierozpuszczalne.

Przykładowo substancje czynne można rozpuścić w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, na przykład w węglowodorze o wysokiej temperaturze wrzenia, takim jak ksylen, który będzie stanowił nośnik i który będzie zawierał nierozpuszczalne środki emulgujące, dzięki czemu po dodaniu do wody kompozycja będzie stanowiła pół-emulgwalny olej.

Podstawione tetrazyny można ewentualnie mieszać ze środkiem zwilżającym, dowolnie z nośnikiem stałym lub bez stałego nośnika, w celu otrzymania zwilżalnego proszku, który rozpuszcza się lub dysperguje w wodzie albo może być mieszany ze wspomnianym stałym nośnikiem tworząc kompozycję w stanie stałym.

Stężone zawiesiny wodne otrzymuje się alternatywnie przez mielenie substancji czynnych z wodą, środkiem zwilżającym i suspendującym, takim jak guma ksantenowa.

Środkami powierzchniowo czynnymi mogą być środki niejonowe, anionowe lub kationowe.

Korzystnymi środkami powierzchniowo czynnymi są sulfoniany etoksylowanych alkoholi tłuszczowych, sulfoniany ligniny, alkilo-arylsulfoniany, sole kondensatów sulfonowanego naftalenu z formaldehydem, sole kondensatów sulfonowanego fenolu z formaldehydem, olejo N-metylotauryd sodowy, sulfobursztyniany dwualkilowe, fenyletoksyleny alkilowe i alkiletoksyleny tłuszczowe.

Środek według wynalazku może zawierać poza podstawionymi tetrazynami inne substancje o aktywności owadobójczej, roztoczobójczej, jacobójczej, bakteriolobójczej i grzybobójczej.

Środek według wynalazku zawierający związki o wzorach 1 i 2 można stosować w dowolnym miejscu zakażonym roztoczem, jego jajami lub larwami lub podatnym na takie zakażenie. Tak więc, środek można stosować na przykład na rośliny, zwierzęta lub glebę.

Roślinami, które można traktować środkiem według wynalazku są uprawy żywnościowe, bawełna, tytoń, ryż oraz drzewa owocowe i rośliny zbożowe, takie jak jabłonie, grusze, morele, drzewa owoców cytrusowych, kukurydza, pszenica lub jęczmień, fasola, buraki cukrowe, ziemniaki, marchew lub uprawy cieplarniane, na przykład, pleprz, pomidory, ogórki, melony lub drzewiaste gatunki poziołmek.

Środek zawierający związki o wzorze 1 i o wzorze 2 można stosować w różnych dawkach. Na przykład, do traktowania roślin w celu zniszczenia szkodników występujących na roślinach, odpowiednia jest dawka zawarta w zakresie 17–1120 g/ha w przeliczeniu na substancję czynną lub przy uznanym za odpowiednie stężeniu zawartym w zakresie 1–2000 ppm, na przykład 100–1000 ppm,

korzystnie 35—280 g/ha w przeliczeniu na substancję czynną. Zazwyczaj środek stosuje się na listowie ale, ponieważ substancja czynna środka wykazuje również aktywność systematyczną, skuteczne jest także stosowanie na glebę wokół podstawy traktowanej rośliny.

Związki o wzorze 1 i 2 wykazują nieoczekiwane selektywne działanie na pewne gatunki roztoczy. Nieoczekiwane stwierdzono, że 3,6-bis(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1-metylo-1,2,4,5-tetrazyna działa niszcząco na roztocza żerujące na plonach lecz bardzo nieznacznie zwalcza „drapieżne” roztocza, które niszczą roztocza żerujące na plonach. Roztocza przeżywające działanie związków czynnych o wzorach 1 i 2 są szybko eliminowane przez „drapieżne” roztocza.

Poza aktywnością roztoczbójczą związki o wzorze 1 i 2 są aktywne przeciw mszycom. Szczególną aktywność wykazują wobec *Aphis fabae*, *Megoura viciae*, *Sitobion avenae* oraz *Myzus persicae*.

W celu zilustrowania wynalazku podano następujące przykłady. Temperatury podane są w stopniach Celsjusza a części i procenty w stosunkach wagowych.

Przykład I. 3,6-bis(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1-metylo-1,2,4,5-tetrazyna

/a/ N,N'-bis(2-chlorobenzoyl)-hydrazyna. Do mieszanego roztworu wodzanu hydrazyny (25 g) w wodzie (500 ml) dodaje się kroplami, równocześnie z wodorotlenkiem sodu (43,6 g) rozpuszczonym w wodzie (150 ml), chlorek 2-chlorobenzoylu (180,25 g). Dodawanie trwa 2 godziny podczas mieszania w temperaturze pokojowej. Otrzymane ciało stałe odsącza się, przemywa mieszaniną acetonu i wody w stosunku 1:1 i rekrystalizuje z kwasu octowego. Wydajność 97,5 g, temperatura topnienia 217—219°C.

/b/ bis(α:2-dwuchlorobenzylideno)-hydrazyna. Pięciochlorek fosforu (443,5 g) w 1,2-dwuchlorobenzynie (850 ml) ogrzewa się do temperatury 110°C. Do mieszanego roztworu dodaje się porcjami N,N'-bis(2-chlorobenzoyl)-hydrazynę (164,7 g). Dodawanie trwa 1 godzinę podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 110°C. Po upływie tego czasu nadmiar pięciochloru fosforu i 1,2-dwuchlorobenzenu oddestylowuje się pod obniżonym ciśnieniem do otrzymania lepkiego oleju, który przechodzi w ciało stałe. Surowy produkt rekrystalizuje się dwukrotnie z metanolu i otrzymuje się 58,0 g bis(α:2-dwuchlorobenzylideno)-hydrazyny w postaci białego, krystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 105—107°C.

/c/ 3,6-bis(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1-metylo-1,2,4,5-tetrazyna. Metylohydrazynę (31,0 g) w etanolu (550 ml) ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną (78°C) i zadaje się porcjami bis(α:2-dwuchlorobenzylideno)-hydrazyną (58,0 g). Dodawanie podczas ogrzewania mieszaniny pod chłodnicą zwrotną trwa 1 godzinę.

Etanol odparowuje się z roztworu pod obniżonym ciśnieniem a pozostałość przemywa się wodą i rekrystalizuje z mieszaniny etanolu z wodą

otrzymując 37,0 g produktu o temperaturze topnienia 116—118°C.

Przykłady II—V. Następujące związki otrzymuje się sposobem z przykładu I stosując w etapie /a/ odpowiedni chlorek o-chlorowobenzoylu i odpowiednią hydrazynę lub podstawioną hydrazynę w etapie /c/. W etapie /c/ stosowano temperatury 30°, 70° i 100°C, a rozpuszczalnikami były metanol, etanol, czterowodorofuran, acetonitryl, toluen, dioksan i eter naftowy.

II. 3,6-bis(chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 168—169°C.

III. 3,6-bis(2-fluorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1-metylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 93—94°C.

IV. 3,6-bis(2-fluorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 145—148°C.

V. 3,6-bis(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1-(2-hydroksyetylo)-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 50—55°C.

Przykład VI. 3-(4-metylofenyl)-6-(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1-metylo-1,2,4,5-tetrazyna.

(a) N-(2-chlorobenzoyl)-N'-(4-metylobenzoyl)-hydrazyna. 2-chlorobenzhydrazyn (38,8 g) rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku sodu (9,18 g w 125 ml wody). Roztwór miesza się i dodaje się do niego kroplami chlorek 4-metylobenzoylu. Całość miesza się następnie 2 godziny i odsącza się wytrącone ciało stałe, które przemywa się wodą i rekrystalizuje z etanolu otrzymując 30,0 g produktu o temperaturze topnienia 204—206°C.

(b) 3-(4-metylofenyl)-6-(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1-metylo-1,2,4,5-tetrazyna.

W sposób opisany w etapach (b) i (c) przykładu I otrzymany w etapie (a) związek przerabia się na produkt o temperaturze topnienia 152—154°C.

Przykłady VII—XIII. W sposób analogiczny do opisanego w przykładzie VI wytwarza się następujące związki stosując metanol, etanol, czterowodorofuran, acetonitryl, toluen, dioksan i eter naftowy jako rozpuszczalniki w końcowym etapie procesu.

VII. 3-(4-metylofenyl)-6-(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 194—197°C.

VIII. 3-III-rzęd.butylo-6-(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 172—174°C.

IX. 3-III-rzęd.butylo-6-(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1/ lub 2/-metylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 105—120°C.

X. 3-fenyl-6-(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 206—210°C.

XI. 3-(2-fluorofenyl)-6-(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1/ lub 2/-metylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 95—97°C.

XII. 3-(3-metylofenyl)-6-(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1/ lub 2/-metylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 163—165°C.

XIII. 3-(2-bromofenyl)-6-(2-chlorofenyl)-1,2-dwuwodoro-1/ lub 2/-metylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 102—104°C.

Przykład XIV. 3,6-bis/2-chlorofenylo/-1,2,4,5-tetrazyna.

Dwuwodorotetrazynę z przykładu II (0,8 g) rozpuszcza się w lodowatym kwasie octowym (50 ml) i zadaje się kroplami, w temperaturze 10°C, mieszając, roztworem azotynu sodu (2,0 g) w wodzie (10 ml). Po dodaniu mieszaninę wylewa się do wody i odsącza się ciało stałe, które rekrystalizuje się z octanu etylu otrzymując produkt o temperaturze 179—182°C.

Przykład XV—XVIII. Metodami analogicznymi do podanej w przykładzie XIV otrzymuje się następujące związki przez utlenianie odpowiednich 1,2-dwuwodorotetrazyn stosując w czasie reakcji temperatury 5°, 15° i 30°, kwas azotowy, brom i nadtlenek wodoru jako środek utleniający i kwas octowy, etanol i czterochlorek węgla jako rozpuszczalnik.

XV. 3-III-rzęd.-butylo-6-/2-chlorofenylo/-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 86—90°C,

XVI. 3-fenylo-6-/2-chlorofenylo/-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 120—122°C,

XVII. 3-/2-bromofenylo/-6-/2-chlorofenylo/-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 166—168°C,

XVIII. 3-/4-metylofenylo/-6-/2-chlorofenylo/-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 129—132°C.

Przykład XIX. 3,6-bis/2-chlorofenylo/-1,2-dwuwodoro-1-metylo-1,2,4,5-tetrazyna.

a) 2,5-bis/2-chlorofenylo/tiadiazol. Bis-/2-chlorofenylo/hydrazynę (30,9 g) w pirydynie (250 ml) zadaje się porcjami pięciosiarczkiem fosforu (22,2 g). Mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 12 godzin, chłodzi i wylewa się do mieszaniny lodu z wodą (1 litr). Otrzymane ciało stałe odsącza się, przemywa wodą i suszy pod obniżonym ciśnieniem a następnie rekrystalizuje się z izopropanolu otrzymując 18,3 g produktu w postaci bezbarwnych igieł o temperaturze topnienia 111—113°C.

b) 2,5-bis/2-chlorofenylo/tiadiazol — metoda alternatywna. Dwuchloroazynę otrzymaną w przykładzie I (b) (103,8 g) w etanolu (500 ml) zadaje się dziewięciowodzianem siarczku sodu (90,0 g) i mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, a następnie, jeszcze w stanie gorącym, wylewa się ją do mieszaniny lodu z wodą (2 litry). Utworzone ciało stałe odsącza się, przemywa wodą i suszy pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 90,2 g produktu o temperaturze topnienia 110—112°C.

c) Siarczan 1,5-bis/2-chlorofenylo/-3/ lub 4-metylotiadiazoliny. Produkt etapu (a) (16,0 g) i siarczan dwumetylu (6,56 g) ogrzewa się razem na łaźni parowej w ciągu 30 minut, a następnie chłodzi się. Otrzymane ciało stałe rozciera się z acetonem, sączy, przemywa acetonem a następnie eterem dwuetylowym, po czym suszy się pod obniżonym ciśnieniem i otrzymuje się 16,8 g produktu o temperaturze topnienia 146—148°C.

(d) 3,6-bis/2-chlorofenylo/-1,2-dwuwodoro-1-metylo-1,2,4,5-tetrazyna. Produkt etapu (b) (6,0 g) zawieszają się w etanolu (30 ml) i dodaje się wodzian hydrazyny (1,5 g). Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 50 mi-

nut, chłodzi się i sączy. Przesącz odparowuje się do małej objętości i rozcieńcza się wodą otrzymując ciało półstałe, które po roztarciu przechodzi w ciało stałe. Produkt ten odsącza się, suszy pod obniżonym ciśnieniem i otrzymuje się 3,1 g związku o temperaturze topnienia 115—116°C, identycznego z produktem otrzymanym w przykładzie I.

Przykład XX. 3,6-bis/2-chlorofenylo/-1,4-dwuwodoro-1,4-dwumetylo-1,2,4,5-tetrazyna. Produkt otrzymany w etapie (b) przykładu XIX (6,0 g) zawieszają się w etanolu (30 ml) i dodaje się metylohydrazynę (1,40 g). Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut, chłodzi się i odsącza. Przesącz odparowuje się następnie do małej objętości i rozcieńcza wodą. Utworzone ciało stałe odsącza się, przemywa wodą i suszy pod obniżonym ciśnieniem otrzymując po rekrystalizacji z eteru naftowego (80—100°C) (3,40 g) produktu o temperaturze topnienia 148—149°C.

Przykłady XXI—XXXV. Następujące związki otrzymuje się metodami analogicznymi do podanych w przykładach XIX i XX.

XXI. 3,6-bis/2-chlorofenylo/-1,2-dwuwodoro-1-etylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 106—108°C.

XXII. 3,6-bis/2-chlorofenylo/-14-dwuwodoro-1-etylo-4-metylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 92—94°C.

XXIII. 3,6-bis/2-chlorofenylo/-1,4-dwuwodoro-1-/2-hydroksyetylo/-4-etylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 149—152°C.

XXIV. 3-cykloheksylo-6-/2-chlorofenylo/-1,2-dwuwodoro-1/ lub 2-/metylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 130—132°C,

XXV. 3-cykloheksylo-6-/2-chlorofenylo/-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 90—91°C,

XXVI. 3-/2-jodofenylo/-6-/2-chlorofenylo/-1/ lub 2-/metylo-1,2-dwuwodoro-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 153°C,

XXVII. 3-/2-jodofenylo/-6-/2-chlorofenylo/-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 145°C,

XXVIII. 3-/2-metylotiofenylo/-6-/2-chlorofenylo/-1/ lub 2-/metylo-1,2-dwuwodoro-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 170°C,

XXIX. 3-/2,5-dwuchlorofenylo/-6-/2-chlorofenylo/-1,2-dwuwodoro-1/ lub 2-/metylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 166—168°C,

XXX. 3-/2,5-dwuchlorofenylo/-6-/2-chlorofenylo/-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 180—182°C,

XXXI. 3-cykloheksylo-6-/2-bromofenylo/-1,2-dwuwodoro-1/ lub 2-/metylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 108°C,

XXXII. 3-cykloheksylo-6-/2-bromofenylo/-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 89—91°C,

XXXIII. 3-cykloheksylo-6-/2-fluorofenylo/-1,2-dwuwodoro-1/ lub 2-/metylo-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 94°C,

XXXIV. 3-cykloheksylo-6-/2-fluorofenylo/-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 53—56°C,

XXXV. 3-/1-metylocykloheksylo/-6-/2-chlorofenylo/-1,2,4,5-tetrazyna o temperaturze topnienia 69°C.

Przykład XXXVI. 3,6-bis/2-chlorofenylo/-1,4-dwuwodoro-1,4-dwumetylo-1,2,4,5-tetrazyna — metoda alternatywna. 1 Mol N-/2-chlorobenzylideno/-N'-metylohydrazyny, 1 mol jodu i wystarczającą do ich rozpuszczenia ilość pirydyny ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 10 godzin a następnie odparowuje się pirydynę i otrzymuje się produkt, który rekryształizuje się z eteru naftowego. Produkt rekryształizacji ma temperaturę topnienia 148°C. Postępowanie powtarza się stosując w miejsce jodu odpowiednio podchloryn sodu i żelazicyjanek sodu w temperaturach od 60°C do 120°C, na przykład 80°C, 80°, 100° i 120°.

Przykład XXXVII. 3,6-bis/2-chlorofenylo/-1,4-dwuwodoro-1,4-dwumetylo-1,2,4,5-tetrazyna — metoda alternatywna. 1 Mol N-/2-chlorofenylotiokarbonylo/-N'-metylohydrazyny i 1 mol wodorotlenku sodu rozpuszcza się w wodzie zawierającej część etanolu. Do roztworu dodaje się kwas jodooctowy (1 mol) i mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50°C. Rozpuszczalnik odparowuje się następnie a otrzymane ciało stałe rekryształizuje się z eteru naftowego i uzyskuje się produkt o temperaturze topnienia 148—149°C.

Powtarza się opisane postępowanie stosując kwas bromooctowy i siarczan dwumetylu w wodzie etanolu w temperaturach od 5 do 80°C, na przykład 5°, 20°, 40°, 60° i 80°.

Przykład XXXVIII. 3,6-bis/2-chlorofenylo/-1,4-dwuwodoro-1,4-dwumetylo-1,2,4,5-tetrazyna — metoda alternatywna. 1 Mol N-/α: 2-dwuchlorobenzylideno/-N'-metylohydrazyny i 1 mol trójetiloaminy dodaje się do acetonitrylu i mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin. Rozpuszczalnik odparowuje się następnie a otrzymane ciało stałe rekryształizuje się z eteru naftowego uzyskując produkt o temperaturze topnienia 148°C.

Powtarza się opisane postępowanie w różnych temperaturach zawartych w zakresie od 50° do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną, na przykład 50°, 70°, 90° i 110°, jak również stosując analog α-bromo jako związek wyjściowy.

Przykład XXXIX. Z następujących składników wytwarza się 50% preparat w postaci zwilżalnego proszku zawierający związek otrzymany w przykładzie I.

	% wagowy
Związek z przykładu I	50
Reax 45L (pochodny ligniny środek zwilżający i dyspergujący)	5
Polyfon H (sól sodowa sulfonowanej ligniny Krafta, wytwarzana przez firmę Westvaco Corporation)	2
Neosyl (strącana krzemionka)	10
Glinka chińska	33

Analogiczne preparaty otrzymuje się ze związków otrzymanych w przykładach XIV—XVII.

Przykład XL. Z następujących składników wytwarza się 50% preparat w postaci zwilżal-

nego proszku zawierający związki otrzymane w przykładach I, XIV i XVII.

	% wagowy
Związek z przykładu	50
Reax 45L	5
Glinka chińska	45

Przykład XLI. Preparaty analogiczne do opisanych w powyższych przykładach otrzymuje się stosując każdy ze związków otrzymanych w przykładach I—XXXV w stężeniach 0,5 5, 10, 20, 50 i 85% wagowych, zmieniając odpowiednio ilość stosowanego nośnika i środka powierzchniowo czynnego. Stosowano różne nośniki, takie jak: piasek, talk, mika i stałe nawozy sztuczne. Stosowano również różne środki powierzchniowo czynne, takie jak sulfoniany etoksyłowanego alkoholu tłuszczowego, sulfoniany ligniny, alkiloarylsulfoniany, sole kondensatów sulfonowanego naphthalenu z formaldehydem, sole kondensatów sulfonowanego fenolu z formaldehydem, oleilo N-metylotauryd sodu, sulfobursztyniany dwualkilowe, etoksylany alkilofenolu i etoksylany alkoholu tłuszczowego.

Przykład XLII. Preparaty w postaci stężonych zawiesin wodnych zawierające 10, 20 i 50% wagowych każdego ze związków otrzymanych w przykładach I—XXXV wytwarza się przez zmieszanie związku z wodą, gumą ksantanową (0,2—3% wagowych preparatu) i środkami powierzchniowo czynnymi wymienionymi w przykładzie XL (5% wagowych preparatu). Preparaty te można łatwo rozcieńczać wodą do stężenia składnika czynnego zawartego w zakresie 0,05—5% wagowych, nadające się do bezpośredniego stosowania.

Przykład XLIII. Preparaty w postaci stężonej nadające się do emulgowania, zawierające 5, 10, 15 i 20% wagowych każdego ze związków otrzymanych w przykładach I—XXXV, wytwarza się przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości związku w ksylenie jako nośniku z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych wymienionych w przykładzie XL (1, 2 lub 5% wagowych preparatu). Preparaty są łatwo dyspergowalne w wodzie, przy czym otrzymuje się zawiesiny o zawartości 0,05—5% wagowych, nadające się do stosowania.

Przykład XLIV. Preparaty w postaci wodno acetonowych roztworów zawierające odpowiednio 1000, 300, 100, 10 i 3 ppm każdego ze związków zestawionych niżej wraz z 500 ppm środka zwilżającego Lissapod NX (kondensat nonylofenolu z tlenkiem etylenu) stosuje się na krążki o średnicy 2 cm wycięte z liści roślin fasoli francuskiej *Phaseolus vulgaris*, z których każdy zakażony jest 50—100 jajami cieplarnianego przedziorka chmielowca *Tetranychus telarius*. Traktowane preparatem krążki z jajami roztoczy wraz z krążkami kontrolnymi, które zadaje się znanym środkiem zwilżającym, utrzymuje się w temperaturze 25°C w ciągu 5 dni na wilgotnej bibule filtracyjnej. Rejestruje się procentową śmiertelność jaj roztoczy, określa się wartość LC₅₀ i notuje się je według następującej skali punktowej.

LC ₅₀ (ppm)	Punkt
>1000	0
300—1000	1
100—299	2
30—99	3
10—29	4
3—9,9	5
1—2,9	6

Otrzymane wyniki są następujące:

Związek z przykładu	Punkt
I	6
II	5
III	1
IV	3
VI	2
VII	2
VIII	2
IX	1
X	3
XI	4
XII	1
XIII	6
XIV	6
XV	3
XVI	2
XVII	6
XVIII	2
XXIV	6
XXV	7
XXVII	6
XXXII	7

Kontrolne krążki liści traktowane wodą i środkiem zwilżającym wykazują w tym samym okresie śmiertelność niższą niż 5%.

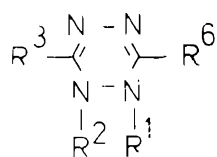
Przykład XLV. Rośliny francuskiej fasoli posiadające dwa rozwinięte liście spryskuje się roztworami wodno-acetonowymi związków otrzymanych w przykładach I—XIV zawierającymi 1000 ppm wagowo (objętościowych substancji czynnej i 500 ppm Lissapol NX. Po 24 godzinach i w odstępach siedmiodniowych aż do 35 dnia od dokonania zabiegu wycina się z traktowanych liści krążki o średnicy 2 cm, umieszcza się je na wilgotnej bibule filtracyjnej i każdy krążek zakaża

się 10 dorosłymi roztoczami *Tetranychus bimaculatus* płci żeńskiej. Po upływie 24 godzin roztocza usuwa się. W tym czasie znoszą one około 100 jaj na każdym krążku. Śmiertelność jaj określana po 5 dniach jest wyższa na każdym krążku od 95%.

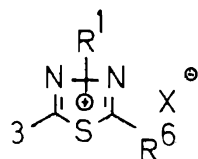
Zastrzeżenia patentowe

10

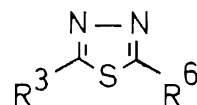
1. Środek do zwalczania roztoczy, ich jaj i larw oraz innych szkodników, zawierający substancję czynną, odpowiedni nośnik i/lub składnik powierzchniowo czynny, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 0,5—99% wagowych jednej lub kilku podstawionych tetrazyn o wzorze 1 lub o wzorze 2, w których to wzorach R¹, R² i R³, takie same lub różne, oznaczają atom wodoru, grupę fenyłową, grupę alkilową o 1—6 atomach węgla albo grupę alkenylową lub alkinylową o 3—6 atomach węgla, przy czym każda z grup fenyłowych, alkilowych, alkenylowych lub alkinylowych może być niepodstawiona lub podstawiona jednym lub kilkoma atomami chlorowca, grupami hydroksylowymi, grupami cyjanowymi, grupami karboksylowymi, grupami alkoksylowymi o 2—5 atomach węgla lub grupami alkoalkoksylowymi o 1—4 atomach węgla, albo R¹ i R² oznaczają razem wiązanie pojedyncze, R³ oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, grupę cykloalkilową o 3—7 atomach węgla, grupę fenyłową lub fenyloalkilową o 7—10 atomach węgla, z których każda może być niepodstawiona lub podstawiona jednym lub kilkoma atomami chlorowca, grupami alkilowymi lub alkoalkoksylowymi o 1—6 atomach węgla, grupami nitrowymi, grupami cyjanowymi, grupami merkaptolub grupami alkoalkomerkapto o 1—4 atomach węgla, a R³ oznacza grupę fenyłową podstawioną co najmniej w pozycji 2 atomem fluoru, chloru, bromu lub jodu.
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3,6-bis(2-chlorofenylo)-1,2-dwuwodoro-1-metylo-1,2,4,5-tetrazynę 3, 6-bis(2-chlorofenylo)-1,2,4,5-tetrazynę lub 3-(2-bromofenylo)-6-(2-chlorofenylo)-1,2,4,5-tetrazynę.



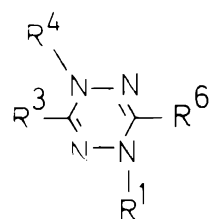
WZÓR 1



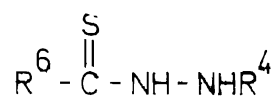
WZÓR 4



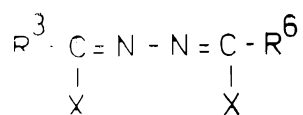
WZÓR 5



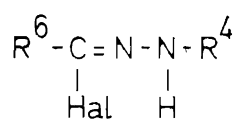
WZÓR 2



WZÓR 6



WZÓR 3



WZÓR 7